



Welcome back to espacenet. If some time has passed since your last access, you may experience reduced navigation until you repeat your query.

OPTICAL FILM, PROTECTIVE FILM FOR POLARIZING PLATE, OPTICAL RETARDATION FILM, POLARIZING PLATE, METHOD FOR MANUFACTURING OPTICAL FILM, METHOD FOR MANUFACTURING POLARIZING PLATE, METHOD FOR MANUFACTURING PROTECTIVE FILM OF POLARIZING PLATE AND DISPLAY DEVICE

Publication number: JP2003107201 (A)

Publication date: 2003-04-09

Inventor(s): MURAKAMI TAKASHI +

Applicant(s): KONISHIROKU PHOTO IND +

Classification:

- international: *B29C41/24; B32B9/00; B32B9/02; C08J7/06; G02B1/10; G02B5/30; G02F1/1335; G02F1/13363; B29K1/00; B29L7/00; B29C41/00; B32B9/00; B32B9/02; C08J7/00; G02B1/10; G02B5/30; G02F1/13; (IPC1-7): B29C41/24; B29K1/00; B29L7/00; B32B9/00; B32B9/02; C08J7/06; C08L1/10; G02B1/10; G02B5/30; G02F1/1335; G02F1/13363*

- European:

Application number: JP20010303576 20010928

Priority number(s): JP20010303576 20010928

Abstract of JP 2003107201 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical film which can prevent the degradation of the flatness of a cellulose ester film. **SOLUTION:** The optical film contains a cellulose ester film. A metal compound layer containing at least either oxygen atoms or nitrogen atoms and metal atoms is formed directly or with another layer interposed on at least one surface of the cellulose ester film.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

Translation of an extract of D1

Claim 1: An optical film comprising a cellulose ester film, wherein a metallic compound layer that comprises metal atoms and at least one of oxygen atoms and nitrogen atoms are provided on at least one surface of the cellulose ester film, wherein the layer is provided directly on the film or via another layer.

Claim 2: The optical film according to claim 1, wherein a thickness of the cellulose ester film is 10-500 micrometers.

Claim 3: The optical film according to claim 1 or 2, wherein a thickness of the metallic compound layer is 0.005-1 micrometers.

Claim 4: The optical film according to one of claims 1-3, the metal atoms included in the metallic compound layer is silica, when a ratio of oxygen atoms and nitrogen atoms against the metal atoms are defined as x and y, x is 0 to 2, y is 0 to 4/3.

Claim 9: The optical film according to one of claims 1-8, a resin layer is provided on at least one metallic compound layer, wherein the resin layer is provided directly on the metallic compound layer or via another layer.

Claim 10: The optical film according to claim 9, the resin is actinic radiation curable resin or heat curable resin.

Claim 19: A process for preparing an optical film comprising steps of;

casting a cellulose ester solution on a substrate and obtain a film;

peeling the film and drying;

drawing by 100 to 200 percent in a width direction when a residual amount of solvent is 30-40 wt%;

further drying and obtaining a film;

carrying out plasma treatment at atmospheric pressure while feeding reaction gas including silica compound to make a metallic compound layer comprising silica atoms and at least one of oxygen atoms and nitrogen atoms on at least one surface of the obtained film.

[0046]

Although a reaction gas G used in the atmospheric pressure plasma processing changes depending on the kind of the thin film to be made on substrate material film F, in general, the reaction gas is a mixture of an inert gas and reactive gas for forming the thin film. It is

desirable that the reactive gas is present at 0.01-10 volume % based on the reaction gas.

[0057]

As the above-mentioned resin layer, the thermoplastic resin layer, the actinic radiation curable resin layer or the heat curable resin layer is desirable, and the actinic radiation curable resin layer is especially desirable. The actinic radiation curable resin layer means the layer of the resin that curable with the actinic radiation irradiation such as ultraviolet rays and the electron beam, etc. via crosslinking reaction etc. The thermoplastic resin layer, the actinic radiation curable resin layer may be provided as glare-proofing layer or a clear hard coat layer. In addition, the anti-reflection layer and anti-fouling layer can be provided on these resin layers.

[0058]

The actinic radiation curable resin layer as the glare-proofing layer or the clear hard coat layer, etc. is preferably a layer made by polymerizing the composition comprising an ethylenically unsaturated monomer. Although an ultraviolet curable resin and an electron radiation curable resin are shown as the example of the actinic radiation cure resin, the resin that is curable with the actinic radiations other than ultraviolet rays and the electron beam can be used.

[0059]

For instance, an ultraviolet curable acrylic urethane resin, an ultraviolet curable polyesteracrylate resin, an ultraviolet curable epoxyacrylate resin, an ultraviolet curable polyolacrylate resin or the ultraviolet curable epoxy resin, etc. can be exemplified as an ultraviolet curable resin.

[0074]

Hardness of the surface of the actinic radiation curable resin layer can be improved compared with the case in which the metallic compound layer is not provided. An optical film with excellent abrasion-proof or increased hardness in pencil hardness test can be obtained.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-107201
(P2003-107201A)

(43) 公開日 平成15年4月9日 (2003.4.9)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード [*] (参考) |
|--------------------------------------|-------|---------------|--------------------------|
| G 0 2 B 1/10 | | B 2 9 C 41/24 | 2 H 0 4 9 |
| B 2 9 C 41/24 | | B 3 2 B 9/00 | A 2 H 0 9 1 |
| B 3 2 B 9/00 | | 9/02 | 2 K 0 0 9 |
| 9/02 | | C 0 8 J 7/06 | C E P Z 4 F 0 0 6 |
| C 0 8 J 7/06 | C E P | C 0 2 B 5/30 | 4 F 1 0 0 |
| 審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 24 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2001-303576 (P2001-303576)

(22) 出願日 平成13年9月28日 (2001.9.28)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 村上 隆

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

(74) 代理人 100090033

弁理士 荒船 博司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学フィルム、偏光板保護フィルム、位相差フィルム、偏光板、光学フィルムの製造方法、偏光板の製造方法、偏光板保護フィルムの製造方法、および表示装置

(57) 【要約】

【課題】 セルロースエステルフィルムの平面性が悪化するのを防止できる光学フィルムを提供する。

【解決手段】 光学フィルムは、セルロースエステルフィルムを含んで構成されている。酸素原子と窒素原子のうち少なくともいずれか一方と、金属原子と、を含んで構成される金属化合物層が、セルロースエステルフィルムの少なくとも一方の面に、直接又は他の層を介して設けられている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セルロースエステルフィルムを含んで構成される光学フィルムであって、酸素原子と窒素原子のうち少なくともいずれか一方と、金属原子と、を含んで構成される金属化合物層が、前記セルロースエステルフィルムの少なくとも一方の面に、直接又は他の層を介して設けられていることを特徴とする光学フィルム。

【請求項2】 セルロースエステルフィルムの膜厚が10～500 μ mであることを特徴とする請求項1記載の光学フィルム。

【請求項3】 金属化合物層の膜厚が0.005～1 μ mであることを特徴とする請求項1または2記載の光学フィルム。

【請求項4】 金属化合物層に含まれる金属原子は珪素原子であり、前記金属原子の数に対する、前記金属化合物層に含まれる酸素原子、窒素原子の数の比を、それぞれx、yとした場合に、xは0以上2以下であり、yは0以上4/3以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の光学フィルム。

【請求項5】 金属化合物層が、セルロースエステルフィルムの両面に、直接又は他の層を介して設けられていることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の光学フィルム。

【請求項6】 セルロースエステルフィルムの一方の面に設けられる金属化合物層の膜厚は、前記セルロースエステルフィルムの他方の面に設けられる金属化合物層の膜厚よりも厚いことを特徴とする請求項5記載の光学フィルム。

【請求項7】 金属化合物層は、炭素原子を含むことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の光学フィルム。

【請求項8】 金属化合物層の炭素原子の含有量は、

$$Rt値 = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d \quad \dots (1)$$

$$Ro値 = (n_x - n_y) \times d \quad \dots (2)$$

(n_x はフィルム面内の屈折率が最も大きい方向の屈折率、 n_y は n_x に直角な方向でのフィルム面内の屈折率、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率、 d はフィルムの厚み(nm)をそれぞれ表す。)

【請求項17】 請求項15記載の偏光板保護フィルムを有することを特徴とする偏光板。

【請求項18】 少なくとも一方の面から、活性線硬化樹脂層、膜厚が0.01～1 μ mである金属化合物層、セルロースエステルフィルム、偏光子、セルロースエステルフィルム、膜厚が0.01～1 μ mである金属化合物層、の順に積層される積層構造を有することを特徴とする請求項17記載の偏光板。

【請求項19】 セルロースエステルを含む溶液を支持体上に流延し、剥離後乾燥させて、残留溶媒量が3～4

0.1～10質量%であることを特徴とする請求項7記載の光学フィルム。

【請求項9】 少なくとも一つの金属化合物層の上に、直接又は他の層を介して樹脂層が設けられていることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の光学フィルム。

【請求項10】 樹脂層は、活性線硬化樹脂層又は熱硬化性樹脂層であることを特徴とする請求項9記載の光学フィルム。

【請求項11】 金属化合物層の膜厚が、0.1 μ mよりも大きく、かつ、0.8 μ m以下であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の光学フィルム。

【請求項12】 セルロースエステルフィルムの膜厚が10～60 μ mであることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の光学フィルム。

【請求項13】 セルロースエステルフィルムは、共流延法により形成された積層構造を有することを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の光学フィルム。

【請求項14】 端部には、高さがセルロースエステルフィルムの膜厚の25%以下であるナーリングが設けられていることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の光学フィルム。

【請求項15】 請求項1～14のいずれかに記載の光学フィルムを用いて構成されていることを特徴とする偏光板保護フィルム。

【請求項16】 請求項1～14のいずれかに記載の光学フィルムを用いて構成されており、下記式(1)で定義する膜厚方向のリターデーション値(Rt値)が70～300nmであるか、下記式(2)で定義する面内方向のリターデーション値(Ro値)が40～1000nmであるか、Rt値が70～300nmであるとともにRo値が40～1000nmであることを特徴とする位相差フィルム。

0質量%であるときに幅手方向に1.00～2.0倍延伸し、さらに乾燥させ、これにより得られたセルロースエステルフィルムの少なくとも一方の面に、珪素化合物を含む反応ガスを供給しながら、大気圧プラズマ処理によって、酸素原子と窒素原子のうち少なくともいずれか一方と、珪素原子と、を含んで構成される金属化合物層を設けることを特徴とする光学フィルムの製造方法。

【請求項20】 大気圧プラズマ処理を、100kHzを超える高周波電圧で、かつ、1W/cm²以上の電力を供給して放電させることにより行うことを特徴とする請求項19記載の光学フィルムの製造方法。

【請求項21】 少なくとも一つの金属化合物層の上に、直接又は他の層を介して活性線硬化樹脂層を設けることを特徴とする請求項19または20記載の光学フィ

ルムの製造方法。

【請求項22】 請求項19～21のいずれかに記載の光学フィルム製造方法により製造された光学フィルムを鹼化処理し、偏光子と貼合することを特徴とする偏光板の製造方法。

【請求項23】 セルロースエステルを含む溶液を支持体上に流延し、剥離後乾燥させて、残留溶媒量が3～40質量%であるときに幅手方向に1.00～2.0倍延伸し、さらに乾燥させ、これにより得られたセルロースエステルフィルムの両面を鹼化処理した後、鹼化処理した一方の面を残して、鹼化処理した他方の面に、大気圧プラズマ処理により、酸素原子と窒素原子のうち少なくともいずれか一方と、珪素原子と、を含んで構成される金属化合物層を設けることを特徴とする偏光板保護フィルムの製造方法。

【請求項24】 セルロースエステルフィルムを含む偏光板保護フィルムと、偏光子と、を貼合して偏光板を作製する偏光板の製造方法であって、前記偏光板保護フィルムと前記偏光子との貼合前もしくは貼合後に、前記偏光板保護フィルム上に、大気圧プラズマ処理によって、酸素原子と窒素原子のうち少なくともいずれか一方と、珪素原子と、を含んで構成される金属化合物層を設けることを特徴とする偏光板の製造方法。

【請求項25】 請求項1～14のいずれかに記載の光学フィルムを含むことを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セルロースエステルフィルムを含んで構成される光学フィルム、偏光板保護フィルム、位相差フィルム、および偏光板と、前記光学フィルムの製造方法、前記偏光板の製造方法、前記偏光板保護フィルムの製造方法、および、前記光学フィルムを含む表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】セルロースエステルフィルムは、光学的に優れた性質を有するため、偏光板保護フィルム、位相差フィルム、光学補償フィルムなどの各種光学フィルムに利用されている。例えば、特開平2000-352620号公報に記載の光学フィルムは、熔融流延により形成されたセルロースエステルフィルムを有している。この構成により、光学的、物理的、寸法安定性に優れた光学フィルムを得ることができる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、セルロースエステルフィルムは、ロール状に巻かれた状態で保存されることが多く、このことはフィルムの平面性を悪化させる原因となっていた。

【0004】また、セルロースエステルフィルムには、通常、可塑剤や紫外線吸収剤といった添加剤が含まれて

いる。これらの添加剤は、セルロースエステルフィルムの加工性や透湿性を改善するために添加されている。しかし、その一方、これらの添加剤を含むことにより、各種塗布層をセルロースエステルフィルム上に設ける際の塗布性が悪くなる、という問題が生じていた。特に、これらの添加剤のブリードアウトや、揮発による物性変化により、未加工のセルロースエステルフィルムの保存安定性が悪化する、という問題が生じていた。

【0005】さらに、セルロースエステルフィルムが水分を吸収して、膨張したり収縮したりしてしまう、という問題があった。特に、長尺のロールフィルムにおいてフィルム端部にナーリング加工を施している場合には、吸湿による膨張によってフィルムに伸びやたるみが生じ、これによりフィルムに凹凸や筋、折れ、しわなどが入ってしまうことがあった。この問題は、特に薄膜のフィルムで顕著であり、改善が求められていた。

【0006】本発明の課題は、セルロースエステルフィルムの平面性が悪化するのを防止できる光学フィルム、これを用いて構成される偏光板保護フィルム、位相差フィルム、偏光板、および、光学フィルムの製造方法、偏光板の製造方法、偏光板保護フィルムの製造方法、光学フィルムを含む表示装置を提供することである。さらに、別の課題は、セルロースエステルフィルムへの塗布性や、長尺ロール状のセルロースエステルフィルムの保存安定性を改善し、また、セルロースエステルフィルムによる吸湿を防止することである。さらに、位相差フィルムのリタデーション変動を抑制し、又、耐久性の優れた偏光板を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】以上の課題を解決するため、請求項1記載の発明は、セルロースエステルフィルムを含んで構成される光学フィルムであって、酸素原子(O)と窒素原子(N)のうち少なくともいずれか一方と、金属原子と、を含んで構成される金属化合物層が、前記セルロースエステルフィルムの少なくとも一方の面に、直接又は他の層を介して設けられていることを特徴とする光学フィルムである。

【0008】請求項2記載の発明は、請求項1記載の光学フィルムにおいて、セルロースエステルフィルムの膜厚が10～500 μ mであることを特徴とする。請求項3記載の発明は、請求項1または2記載の光学フィルムにおいて、金属化合物層の膜厚が0.005～1 μ mであることを特徴とする。

【0009】請求項4記載の発明は、請求項1～3のいずれかに記載の光学フィルムにおいて、金属化合物層に含まれる金属原子は珪素原子(Si)であり、前記金属原子の数に対する、前記金属化合物層に含まれる酸素原子、窒素原子の数の比を、それぞれx、yとした場合に、xは0以上2以下であり、yは0以上4/3以下であることを特徴とする。

【0010】請求項5記載の発明は、請求項1～4のいずれかに記載の光学フィルムにおいて、金属化合物層が、セルロースエステルフィルムの両面に、直接又は他の層を介して設けられていることを特徴とする。請求項6記載の発明は、請求項5記載の光学フィルムにおいて、セルロースエステルフィルムの一方の面に設けられる金属化合物層の膜厚は、前記セルロースエステルフィルムの他方の面に設けられる金属化合物層の膜厚よりも厚いことを特徴とする。

【0011】請求項7記載の発明は、請求項1～6のいずれかに記載の光学フィルムにおいて、金属化合物層は、炭素原子を含むことを特徴とする。請求項8記載の発明は、請求項7記載の光学フィルムにおいて、金属化合物層の炭素原子の含有量は、0.1～10質量%であることを特徴とする。

【0012】請求項9記載の発明は、請求項1～8のいずれかに記載の光学フィルムにおいて、少なくとも一つの金属化合物層の上に、直接又は他の層を介して樹脂層が設けられていることを特徴とする。請求項10記載の発明は、請求項9記載の光学フィルムにおいて、樹脂層は、活性線硬化樹脂層又は熱硬化性樹脂層であることを特徴とする。

【0013】請求項11記載の発明は、請求項1～10のいずれかに記載の光学フィルムにおいて、金属化合物

$$R_t \text{値} = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d \quad \dots (1)$$

$$R_o \text{値} = (n_x - n_y) \times d \quad \dots (2)$$

(n_x はフィルム面内の屈折率が最も大きい方向の屈折率、 n_y は n_x に直角な方向でのフィルム面内の屈折率、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率、 d はフィルムの厚み(nm)をそれぞれ表す。)

【0016】請求項17記載の発明は、請求項15記載の偏光板保護フィルムを有することを特徴とする偏光板である。請求項18記載の発明は、請求項17記載の偏光板において、少なくとも一方の面から、活性線硬化樹脂層、膜厚が0.01～1 μ mである金属化合物層、セルロースエステルフィルム、偏光子、セルロースエステルフィルム、膜厚が0.01～1 μ mである金属化合物層、の順に積層される積層構造を有することを特徴とする。

【0017】請求項19記載の発明は、セルロースエステルを含む溶液を支持体上に流延し、剥離後乾燥させて、残留溶媒量が3～40質量%であるときに幅手方向に1.00～2.0倍延伸し、さらに乾燥させ、これにより得られたセルロースエステルフィルムの少なくとも一方の面に、珪素化合物を含む反応ガスを供給しながら、大気圧プラズマ処理によって、酸素原子と窒素原子のうち少なくともいずれか一方と、珪素原子と、を含んで構成される金属化合物層を設けることを特徴とする光学フィルムの製造方法である。

【0018】請求項20記載の発明は、請求項19記載

層の膜厚が、0.1 μ mよりも大きく、かつ、0.8 μ m以下であることを特徴とする。請求項12記載の発明は、請求項1～11のいずれかに記載の光学フィルムにおいて、セルロースエステルフィルムの膜厚が10～60 μ mであることを特徴とする。

【0014】請求項13記載の発明は、請求項1～12のいずれかに記載の光学フィルムにおいて、セルロースエステルフィルムは、共流延法により形成された積層構造を有することを特徴とする。請求項14記載の発明は、請求項1～13のいずれかに記載の光学フィルムにおいて、端部には、高さがセルロースエステルフィルムの膜厚の25%以下であるナールリングが設けられていることを特徴とする。

【0015】請求項15記載の発明は、請求項1～14のいずれかに記載の光学フィルムを用いて構成されていることを特徴とする偏光板保護フィルムである。請求項16記載の発明は、請求項1～14のいずれかに記載の光学フィルムを用いて構成されており、下記式(1)で定義する膜厚方向のリターデーション値(R_t 値)が70～300nmであるか、下記式(2)で定義する面内方向のリターデーション値(R_o 値)が40～1000nmであるか、 R_t 値が70～300nmであるとともに R_o 値が40～1000nmであることを特徴とする位相差フィルムである。

の光学フィルムの製造方法において、大気圧プラズマ処理を、100kHzを越える高周波電圧で、かつ、1W/cm²以上の電力を供給して放電させることにより行うことを特徴とする。請求項21記載の発明は、請求項19または20記載の光学フィルムの製造方法において、少なくとも一つの金属化合物層の上に、直接又は他の層を介して活性線硬化樹脂層を設けることを特徴とする。

【0019】請求項22記載の発明は、請求項19～21のいずれかに記載の光学フィルム製造方法により製造された光学フィルムを鹼化処理し、偏光子と貼合することを特徴とする偏光板の製造方法である。

【0020】請求項23記載の発明は、セルロースエステルを含む溶液を支持体上に流延し、剥離後乾燥させて、残留溶媒量が3～40質量%であるときに幅手方向に1.00～2.0倍延伸し、さらに乾燥させ、これにより得られたセルロースエステルフィルムの両面を鹼化処理した後、鹼化処理した一方の面を残して、鹼化処理した他方の面に、大気圧プラズマ処理により、酸素原子と窒素原子のうち少なくともいずれか一方と、珪素原子と、を含んで構成される金属化合物層を設けることを特徴とする偏光板保護フィルムの製造方法である。

【0021】請求項24記載の発明は、セルロースエステルフィルムを含む偏光板保護フィルムと、偏光子と、

を貼合して偏光板を作製する偏光板の製造方法であって、前記偏光板保護フィルムと前記偏光子との貼合前もしくは貼合後に、前記偏光板保護フィルム上に、大気圧プラズマ処理によって、酸素原子と窒素原子のうち少なくともいずれか一方と、珪素原子と、を含んで構成される金属化合物層を設けることを特徴とする。請求項25記載の発明は、請求項1～14のいずれかに記載の光学フィルムを含むことを特徴とする表示装置である。

【0022】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の光学フィルムは、セルロースエステルフィルムを含んで構成されており、このセルロースエステルフィルムの一方の面もしくは両面には、直接又は他の層を介して、酸素原子(O)と窒素原子(N)のうちの少なくともいずれか一方と金属原子とを含んで構成される金属化合物層が設けられている。

【0023】ここで、「酸素原子(O)と窒素原子(N)のうちの少なくともいずれか一方と金属原子とを含んで構成される金属化合物層」は、金属酸化物、金属酸窒化物、金属窒化物、これらのうちの二つ以上を混合した混合物、のいずれでも良い。

【0024】金属化合物層は、薄すぎると効果に乏しく、厚すぎると割れ、クラック等の問題が発生するため、その膜厚は、0.005～1 μ m程度であるのが好ましく、特に0.1 μ mよりも大きく、かつ、0.8 μ m以下であるのが好ましく、さらには0.5 μ m以下であるのがより好ましく、0.2 μ m以下であるのが特に好ましい。また、金属化合物層は、反射防止層を構成するSiO₂層よりも厚い層であるのが好ましい。

【0025】金属化合物層に含まれる金属原子としては、例えば、珪素(Si)、アルミニウム(Al)、チタン(Ti)、亜鉛(Zn)、ジルコニウム(Zr)、マグネシウム(Mg)、スズ(Sn)、銅(Cu)、鉄(Fe)、ゲルマニウム(Ge)などが挙げられるが、特に珪素原子(Si)が好ましい。金属化合物層に含まれる金属原子が珪素原子である場合には、金属化合物層において、珪素原子の数に対する酸素原子、窒素原子の数の比をそれぞれx、yとした場合、xは0以上2以下であり、yは0以上4/3以下である。

【0026】また、金属化合物層には、所定量の炭素原子(C)が含まれるのが好ましい。これにより、膜の柔軟性と、積層時の密着性を得ることができる。ここで、金属化合物層の炭素含有量は、0.1～10質量%であるのが好ましく、さらに0.2～8質量%であればより好ましく、0.2～5質量%であるのが特に好ましい。炭素含有量が0.1質量%よりも小さいと、膜の柔軟性が不足する傾向があり、10質量%よりも大きいと、金属化合物層を設けることによる改善効果が低下し、金属化合物層に必要な膜厚が厚くなるので、好ましくない。

【0027】金属化合物層は、蒸着、スパッタ、プラズマCVD、真空プラズマ等の各種方法により形成するこ

とができるが、特に、大気圧プラズマ処理によって形成するのが好ましい。大気圧プラズマ処理は、例えば、特願2001-127649号あるいは特願2001-131663号に記載されている処理方法及び装置により行うことが出来る。

【0028】大気圧プラズマ処理においては、大気圧または大気圧近傍の圧力下において、対向する電極間に放電することにより反応ガスをプラズマ状態とし、セルロースエステルフィルムをプラズマ状態の反応ガスにさらすことにより、セルロースエステルフィルム上に金属化合物層を形成する。

【0029】大気圧プラズマ処理では、高いプラズマ密度を得て製膜速度を大きくするため、高周波電圧で、ある程度大きな電力を供給するのが好ましく、対向する電極間に、100kHzを越えた高周波電圧で、1W/cm²以上の電力を供給して、反応ガスを励起してプラズマを発生させるのが好ましい。このようなハイパワーの電界を印加することによって、緻密で、膜厚均一性の高い高機能性を有する薄膜を、生産効率高く得ることが出来る。

【0030】対向する電極間に印加する高周波電圧の周波数は、好ましくは150MHz以下である。また、高周波電圧の周波数は、好ましくは200kHz以上、さらに好ましくは800kHz以上である。また、対向する電極間に供給する電力は、好ましくは1.2W/cm²以上であり、好ましくは50W/cm²以下、さらに好ましくは20W/cm²以下である。なお、対向する電極における電圧の印加面積(/cm²)は、放電が起こる範囲の面積のことを示している。対向する電極間に印加する高周波電圧は、断続的なパルス波であっても、連続したサイン波であっても構わないが、本発明の効果を高く得るためには、連続したサイン波であることが好ましい。

【0031】また、溶液流延法によりセルロースエステル製膜工程終了後、セルロースエステルフィルムを巻き取る前に、大気圧プラズマ処理によって金属化合物層を連続的に形成するのが好ましい。

【0032】以下、大気圧プラズマ処理によって金属化合物層の薄膜を形成するのに用いられるプラズマ放電処理装置の一例を、図1を参照して説明する。プラズマ放電処理装置1は、回転電極2と、これに対向して配置された複数の対向電極3を有している。図示していない元巻きロールまたは前工程から搬送されて来る基材フィルムFは、ガイドロール4、ニップロール5を経て、回転電極2に導かれ、回転電極2に接した状態で回転電極2の回転と同期しながら移送されるようになっている。

【0033】大気圧もしくはその近傍の圧力下にある放電部6には、反応ガス発生装置7で調製された反応ガスGが給気管8から供給されるようになっており、対向電極3に対向している側の基材フィルムF表面に薄膜(金

属化合物層)が形成されるようになっている。図1では図示を省略しているが、基材フィルムFの幅手方向において、均一な濃度、流量で反応ガスGを供給出来るようにするため、それぞれの対向電極3の間に反応ガスGを導入する給気管8が複数設けられていることが望ましい。

【0034】回転電極2と対向電極3には、プラズマ放電を発生させるための電圧を印加出来る電源9が、電圧供給手段10・11を介して接続されている。回転電極2、対向電極3、放電部6はプラズマ放電処理容器12で覆われており、外界と遮断されている。処理に使用された排ガスG'は、処理室の上部にあるガス排気口13から排出されるようになっている。また、対向電極3の間に設けられたガス排気口(図示略)から、排ガスG'を排気することも出来るようになっている。

【0035】プラズマ放電処理された基材フィルムFは、ニップロール14及びガイドロール15を経て、次工程または図示していない巻き取りロールへ搬送されるようになっている。外界から基材フィルムFに同伴して侵入してくる空気を遮断し、また出口においても、内部に空気が侵入するのを防止するため、プラズマ放電処理容器12の出入り部分のニップロール5・14のところには、外界との仕切板16・17が設けられていることが望ましい。上述の同伴される空気は、プラズマ放電処理容器12内の気体の全体積に対し、1体積%以下に抑えることが好ましく、0.1体積%以下に抑えることがより好ましい。このことは、ニップロール5により達成することが可能である。

【0036】プラズマ放電処理容器12内の圧力は、高くすることが好ましく、外に対して+0.1kPa以上、更には0.3~10kPa圧力を高くすることが好ましい。なお、図示はしていないが、必要に応じて、回転電極2及び対向電極3は、温度調節のため、温度制御された媒体を循環するようになっている。媒体としては、蒸留水、油等の絶縁性材料を好ましく用いることができる。

【0037】電源9より対向電極3に印加される電圧の値は適宜決定されるが、例えば、電圧が0.5~10kV程度で、電源周波数は100kHzを越えて150MHz以下に調整されていることが好ましい。ここで、電圧の印加法としては、連続モードと呼ばれる連続サイン波状の連続発振モードと、パルスモードと呼ばれるON/OFFを断続的に行う断続発振モードのどちらを採用しても良いが、連続モードの方がより緻密で良質な薄膜を得ることができる。対向する電極間に電圧を印加する電源9としては、例えば、パール工業製高周波電源(200kHz)、パール工業製高周波電源(800kHz)、日本電子製高周波電源(13.56MHz)、パール工業製高周波電源(150MHz)等が使用出来るが、特にこれらに限定されるものではない。

【0038】放電部6の電極間隔は、電極の母材に設置した固体誘電体(図示略)の厚さ、印加電圧や周波数、プラズマを利用する目的等を考慮して決定されている。上記電極(電極2・3)の一方に固体誘電体を設置した場合の固体誘電体と電極の最短距離、上記電極の双方に固体誘電体を設置した場合の固体誘電体同士の距離は、均一な放電を行う観点から、何れについても0.5mm~20mmが好ましく、更に好ましくは0.5~5mmであり、特に好ましくは1mm±0.5mmである。

【0039】プラズマ放電処理容器12にはパイレックス(R)ガラス製あるいはプラスチック製の処理容器等が好ましく用いられるが、電極との絶縁がとれれば金属製を用いることも可能である。例えば、アルミまたは、ステンレスのフレームの内面にポリイミド樹脂等を張り付けても良く、この金属フレームにセラミックス溶射を行い絶縁性をとつても良い。

【0040】また、放電プラズマ処理の際、基材フィルムの温度によって得られる薄膜の物性や組成が変化することがあり、基材フィルムへの影響を最小限に抑制するために、放電プラズマ処理時の基材フィルムの温度を適宜制御することが好ましい。基材フィルムの温度は処理条件によって異なるが、室温~200℃が好ましく、より好ましくは室温~120℃である。より詳細には、常温(15℃~25℃)以上、200℃未満の温度に調整することが好ましく、更に好ましくは50℃以上、150℃未満に調整することであり、更に好ましくは60℃以上、120℃未満に調整することである。上記の温度範囲に調整する為、必要に応じて電極、基材フィルムは冷却手段で冷却あるいは加熱しながら放電プラズマ処理される。

【0041】上記の放電プラズマ処理は、大気圧または大気圧近傍で行われる。ここで、大気圧近傍とは、20kPa~200kPaの圧力を表す。本発明に記載の効果を好ましく得るためには、90~110kPa、特に93kPa~104kPaが好ましい。

【0042】また、大気圧プラズマ処理に使用する放電用の電極(電極2・3)において、電極の少なくとも基材フィルムFと接する側の表面は、JIS B 0601で規定される表面粗さの最大高さ(Rmax)が10μm以下になるように調整されていることが好ましく、更に、表面粗さの最大値が8μm以下であるのが好ましく、特に7μm以下であるのが好ましい。

【0043】上記電極の表面は固体誘電体で被覆されていることが望ましく、特に金属等の導電性母材に対し固体誘電体で被覆されていることが望ましい。固体誘電体としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム(Al₂O₃)、酸化ジルコニウム(ZrO₂)、酸化チタン(TiO₂)等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物等を挙げることが出来る。

る。特に、セラミックスを溶射後、無機材料を用いて封孔処理したセラミック被覆処理誘電体であることが望ましい。ここで、金属等の導電性母材としては、銀、白金、ステンレス、アルミニウム、鉄等の金属等を挙げることが出来るが、加工の観点からステンレスが好ましい。また、ライニング材としては、ケイ酸塩系ガラス、ホウ酸塩系ガラス、リン酸塩系ガラス、ゲルマン酸塩系ガラス、亜テルル酸塩ガラス、アルミン酸塩ガラス、バナジン酸塩ガラス等が好ましく用いられるが、この中でもホウ酸塩系ガラスが加工し易いので、更に好ましく用いられる。

【0044】上記電極は、その裏面側（内側）から、必要に応じて、加熱あるいは冷却することが出来るようになってい。電極がベルトの場合には、その裏面より気体で冷却することも出来るが、ロールを用いた回転電極2では、内部に媒体を供給して電極表面の温度及び基材フィルムの温度を制御することが好ましい。

【0045】プラズマ放電処理の際、幅手方向あるいは長手方向での基材フィルムの温度ムラが出来るだけ生じないようにするため、ロールを用いた回転電極2の内部の温度を制御することが望ましい。温度ムラは±10℃以内であることが好ましく、更に好ましくは±5℃以内であり、より好ましくは±1℃以内であり、最も好ましくは±0.1℃以内である。

【0046】大気圧プラズマ処理で使用する反応ガスGは、基材フィルムF上に設けたい薄膜の種類によって異なるが、基本的には、不活性ガスと、薄膜を形成するための反応性ガスとが混合された反応ガスである。反応性ガスは、反応ガスに対し、0.01～10体積%含有させることが好ましい。

【0047】上記不活性ガスとしては、周期表の第18属元素、具体的には、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン等が挙げられるが、本発明に記載の効果を得るためには、ヘリウム、アルゴンが好ましく用いられる。

【0048】反応性ガスとしては、金属化合物が用いられ、金属水素化合物、金属アルコキシド等の有機金属化合物が好ましく用いられる。また、これらの有機金属化合物を放電空間である電極間に導入するには、両者は常温常圧で、気体、液体、固体何れの状態であっても構わない。気体の場合は、そのまま放電空間に導入でき、液体、固体の場合は、加熱、減圧、超音波照射等の手段により気化させて使用される。上記金属化合物ガスは、反応ガス中0.01～10体積%含有されることが好ましく、0.1～5体積%含有されるのがより好ましい。

【0049】上記金属化合物ガスとして珪素化合物を用い、これを含む反応ガスを供給しながら大気圧プラズマ処理を行うことにより、珪素原子を含む金属化合物層を形成することができる。ここで、上記珪素化合物としては、例えば、一般式 $\text{Si}(\text{OR}1)_4$ （R1はアルキル

基であり、好ましくは炭素数1～5のアルキル基である。）や、一般式 $(\text{R}2)_n\text{Si}(\text{OR}3)_{4-n}$ （R2及びR3はアルキル基であり、好ましくは炭素数1～5のアルキル基である。また、nは1～3の整数である。）で表される有機珪素化合物や、シラン（ SiH_4 ）などが挙げられる。具体的には、テトラエトキシシラン（TEOS）、ヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）、テトラメチルジシロキサン（TMDSO）、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、i-ブチルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、デカメチルシクロペンタシロキサンが挙げられる。また、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、1, 3-ビス（クロロメチル）-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、ヘキサメチルジシラザン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、アミノメチルトリメチルシラン、ジメチルジメチルアミノシラン、ジメチルアミノトリメチルシラン、アリルアミノトリメチルシラン、ジエチルアミノジメチルシラン、1-トリメチルシリルピロール、1-トリメチルシリルピロリジン、イソプロピルアミノメチルトリメチルシラン、ジエチルアミノトリメチルシラン、アニリノトリメチルシラン、2-ビペリジノエチルトリメチルシラン、3-ブチルアミノプロピルトルメチルシラン、3-ビペリジノプロピルトリメチルシラン、ビス（ジメチルアミノ）メチルシラン、1-トリメチルシリルイミダゾール、ビス（エチルアミノ）ジメチルシラン、ビス（ジメチルアミノ）ジメチルシラン、ビス（ブチルアミノ）ジメチルシラン、2-アミノエチルアミノメチルジメチルフェニルシラン、3-（4-メチルピペラジノプロピル）トリメチルシラン、ジメチルフェニルピペラジノメチルシラン、ブチルジメチル-3-ビペラジノプロピルシラン、ジアニルジメチルシラン、ビス（ジメチルアミノ）ジフェニルシランなども用いることができる。また、メチルトリメトキシシランとTEOSを比率1：1で混合したもの、エチルトリエトキシシランとTEOSを比率1：2で混合したものなど、上記の珪素化合物を所定比率で混合して用いることもできる。これらの有機珪素化合物に、さらに、酸素ガスや窒素ガスなどを所定割合で組み合わせて、O原子とN原子の少なくともいずれかと、Si原子とを含む金属化合物層を形成することができる。

【0050】又、反応ガス中に酸素、オゾン、過酸化水素、二酸化炭素、一酸化炭素、一酸化窒素、二酸化窒

素、水素、窒素から選択される成分を好ましくは0.01～10体積%、より好ましくは0.1～5体積%含有させることにより、反応が促進され、かつ、薄膜の硬度を著しく向上させたり、緻密で良質な薄膜を形成したりすることが出来る。特に、酸素または水素を添加することが好ましい。

【0051】このように、セルロースエステルフィルムの少なくとも一方の面に、直接又は他の層を介して金属化合物層を設けることにより、巻き取られたロール状セルロースエステルフィルムの保存安定性を著しく改善することができ、巻き取り後、防眩層、クリアハードコート層、反射防止層等の各種機能層を設けるまでの間に、平面性や面品質が劣化しないロール状セルロースエステルフィルムを提供することができる。特に、大気圧プラズマ処理によって金属化合物層を形成した場合には、密度の高い緻密な膜が形成されるので、セルロースエステルフィルムによる吸湿を防止でき、また、強度が強く、耐傷性に優れた光学フィルムを提供することができる。

【0052】本発明の光学フィルムは、偏光板保護フィルムとして好ましく用いられる。なお、従来より、セルロースエステルフィルムは、偏光板保護フィルムとして好ましく用いられている。これは、鹼化処理により、偏光板との優れた接着性が得られるためである。

【0053】本発明の光学フィルムを鹼化処理して、これを偏光子と貼合することにより、偏光板を製造することができる。ここで、偏光子に貼合される光学フィルム（偏光板保護フィルム）には、両面に金属化合物層が設けられているのが特に好ましい。なお、本発明の光学フィルムでは、セルロースエステルフィルムの少なくとも一方の面に金属化合物層が設けられていれば、上述の効果を期待できるので、鹼化処理を施す面に金属化合物層を設けないようにしておくこともできる。また、光学フィルムにおいて、セルロースエステルフィルムの両面に金属化合物層が設けられている場合には、偏光子と貼合する側の金属化合物層を強い鹼化処理により溶解させて、偏光板製造上の障害とならないようにすることができる。

【0054】鹼化処理条件や金属化合物層の製膜条件をコントロールすることによって、鹼化処理後に、セルロースエステルフィルムの少なくとも一方の面の金属化合物層が残るようにすることもできる。ここで、セルロースエステルフィルムの両面に金属化合物層を設ける場合には、セルロースエステルフィルムの一方の面に設けられる金属化合物層の膜厚を、他方の面に設けられる金属化合物層の膜厚よりも厚くするのが好ましい。これにより、薄い方の金属化合物層と、この金属化合物層が設けられている側のセルロースエステルフィルムの面を鹼化処理により溶解でき、厚い方の金属化合物層は、鹼化処理により一部は溶解されるものの、残しておくことができる。

【0055】以上のようにして、金属化合物層を有する光学フィルムを偏光板保護フィルムとして用いることにより、偏光板の耐久性を著しく改善することができる。なお、あらかじめ金属化合物層が設けられた光学フィルムを鹼化処理して、偏光子と貼合する場合に限らず、セルロースエステルフィルムの両面を鹼化処理した後、鹼化処理した一方の面を残して、他方の面に、大気圧プラズマ処理により金属化合物層を形成して偏光板保護フィルムを作製し、この偏光板保護フィルムを偏光子と貼合するものとしても良い。また、金属化合物層が設けられた光学フィルムと偏光子とを貼合して偏光板を作製する場合に限らず、セルロースエステルフィルムを含む偏光板保護フィルムと偏光子とを貼合した後に、偏光板保護フィルム上に大気圧プラズマにより金属化合物層を設けるものとしても、偏光板の耐久性を改善することができる。

【0056】より安定した耐久性を得るには、光学フィルムに設けられる金属化合物層の上に、直接又は他の層を介して、樹脂層を設けるのがより好ましい。ここで、光学フィルムに金属化合物層が設けられていることにより、塗布むらやブラッシングといった塗布故障が起こりにくく、塗布加工しやすいので、本発明の光学フィルムは、樹脂層を設けるのにより好ましい。

【0057】前記樹脂層としては、熱可塑性樹脂層、活性線硬化樹脂層、又は熱硬化性樹脂層が好ましく、特に活性線硬化樹脂層が好ましい。ここで、活性線硬化樹脂層とは、紫外線や電子線のような活性線照射により架橋反応などを経て硬化する樹脂を主たる成分とする層をいう。活性線硬化樹脂層または熱硬化性樹脂層は、防眩層として設けられるものであっても、クリアハードコート層として設けられるものであっても良い。また、これら樹脂層の上に、更に反射防止層や防汚層を設けることができる。

【0058】防眩層あるいはクリアハードコート層等の活性線硬化樹脂層は、エチレン性不飽和モノマーを含む成分を重合させて形成した樹脂層であることが好ましい。活性線硬化樹脂としては、紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂などが代表的なものとして挙げられるが、その他、紫外線や電子線以外の活性線照射によって硬化する樹脂でもよい。

【0059】紫外線硬化性樹脂としては、例えば、紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂、紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂、または紫外線硬化型エポキシ樹脂等を挙げることが出来る。

【0060】紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂は、一般にポリエステルポリオールにイソシアネートモノマー、もしくはプレポリマーを反応させて得られた生成物に、更に2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒド

ロキシエチルメタクリレート（以下アクリレートと記載した場合、メタクリレートを包含するものとする）、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基を有するアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る（例えば、特開昭59-151110号公報等を参照）。

【0061】紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂は、一般にポリエステルポリオールに2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る（例えば、特開昭59-151112号公報を参照）。

【0062】紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂の具体例としては、エポキシアクリレートをオリゴマーとし、これに反応性希釈剤、光反応開始剤を添加し、反応させたものを挙げることが出来る（例えば、特開平1-105738号公報を参照）。光反応開始剤としては、ベンゾイン誘導体、オキシムケトン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体等のうちから、1種もしくは2種以上を選択して使用することが出来る。

【0063】また、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂の具体例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等を挙げることが出来る。

【0064】これらの樹脂は、通常公知の光増感剤と共に使用される。また上記光反応開始剤も光増感剤としても使用出来る。光増感剤としては、具体的には、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、 α -アミロキシムエステル、チオキサントン等及びこれらの誘導体を挙げることが出来る。また、エポキシアクリレート系の光反応剤を使用する際、 n -ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ- n -ブチルホスフィン等の増感剤を用いることが出来る。塗布乾燥後に揮発する溶媒成分を除いた紫外線硬化性樹脂組成物に含まれる光反応開始剤または光増感剤は、この組成物の通常1~10質量%添加することができ、添加量は2.5~6質量%であることがより好ましい。

【0065】樹脂モノマーとしては、例えば、不飽和二重結合が一つのモノマーとして、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、酢酸ビニル、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、スチレン等の一般的なモノマーを挙げることが出来る。また不飽和二重結合を二つ以上持つモノマーとして、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジビニルベンゼン、1,4-

シクロヘキサジエンアクリレート、1,4-シクロヘキシルジメチルアジアクリレート、前出のトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリルエステル等を挙げることが出来る。

【0066】紫外線硬化樹脂は、例えば、アデカオプトマーKR・BYシリーズ：KR-400、KR-410、KR-550、KR-566、KR-567、BY-320B（以上、旭電化工業株式会社製）、あるいはコーエイハードA-101-KK、A-101-WS、C-302、C-401-N、C-501、M-101、M-102、T-102、D-102、NS-101、FT-102Q8、MAG-1-P20、AG-106、M-101-C（以上、広栄化学工業株式会社製）、あるいはセイカビームPHC2210（S）、PHC-X-9（K-3）、PHC2213、DP-10、DP-20、DP-30、P1000、P1100、P1200、P1300、P1400、P1500、P1600、SCR900（以上、大日精化工業株式会社製）、あるいはKRM7033、KRM7039、KRM7130、KRM7131、UVECRYL29201、UVECRYL29202（以上、ダイセル・ユーシービー株式会社）、あるいはRC-5015、RC-5016、RC-5020、RC-5031、RC-5100、RC-5102、RC-5120、RC-5122、RC-5152、RC-5171、RC-5180、RC-5181（以上、大日本インキ化学工業株式会社製）、あるいはオーレックスNo.340クリヤ（中国塗料株式会社製）、あるいはサンラッドH-601（三洋化成工業株式会社製）、あるいはSP-1509、SP-1507（昭和高分子株式会社製）、あるいはRCC-15C（グレース・ジャパン株式会社製）、アロニックスM-6100、M-8030、M-8060（以上、東亜合成株式会社製）あるいはこの他の市販のものから適宜選択して利用出来る。

【0067】活性線硬化樹脂層は、公知の方法で塗設することが出来る。活性線硬化性樹脂を光硬化反応により硬化皮膜層を形成するための光源としては、紫外線を発生する光源を何れも使用でき、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等を用いることが出来る。照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、照射光量は20~10000mJ/cm²程度あればよく、好ましくは、50~2000mJ/cm²である。近紫外線領域~可視光線領域にかけては、その領域に吸収極大のある増感剤を用いることによって使用出来る。

【0068】活性線硬化樹脂層を塗設する際の溶媒としては、例えば、炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、グリコールエーテル類、その他の溶媒の中から適宜選択して、あるいはこれらを混合して利用出来

る。好ましくは、プロピレングリコールモノ（炭素数1～4のアルキル基）アルキルエーテルやプロピレングリコールモノ（炭素数1～4のアルキル基）アルキルエーテルエステルを5質量%以上、さらに好ましくは5～80質量%以上含有する溶媒が用いられる。

【0069】紫外線硬化性樹脂組成物塗布液の塗布方法としては、グラビアコーター、スピナーコーター、ワイヤーバーコーター、ロールコーター、リバースコーター、押し出しコーター、エアードクターコーター等公知の方法を用いることが出来る。塗布量はウェット膜厚で0.1～30 μ mが適当で、好ましくは、0.5～15 μ mである。

【0070】紫外線硬化性樹脂組成物は塗布乾燥された後、紫外線を光源より照射する。照射時間は0.5秒～5分がよく、紫外線硬化性樹脂の硬化効率、作業効率とから、3秒～2分がより好ましい。

【0071】ブロッキングを防止するため、また、耐擦り傷性等を高めるために、得られた硬化皮膜層に無機あるいは有機の微粒子を加えることが好ましい。例えば、無機微粒子としては、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、硫酸カルシウム等を挙げることが出来、また有機微粒子としては、ポリメタクリル酸メチルアクリレート樹脂粉末、アクリルスチレン系樹脂粉末、ポリメチルメタクリレート樹脂粉末、シリコン系樹脂粉末、ポリスチレン系樹脂粉末、ポリカーボネート樹脂粉末、ベンゾグアナミン系樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、あるいはポリ弗化エチレン系樹脂粉末等を挙げることが出来、これらの微粒子粉末を紫外線硬化性樹脂組成物に加えることが出来る。

【0072】これらの微粒子粉末の平均粒径としては、0.005 μ m～45 μ mが好ましく0.01～1 μ mであることが特に好ましい。また、微粒子粉末は、樹脂組成物（紫外線硬化樹脂組成物）100質量部に対して、0.1～10質量部となるように配合することが望ましい。

【0073】紫外線硬化樹脂を硬化させた層は、中心線平均粗さRaが1～50nmのクリアハードコート層であっても、Raが0.1～1 μ m程度の防眩層であってもよい。また、これらの層の上に、公知の方法で反射防止層を形成することが出来る。

【0074】金属化合物層の上に活性線硬化樹脂層を設けた場合には、金属化合物層を設けなかった場合に比べて活性線硬化樹脂層の表面の硬度を硬くすることができ、より耐擦り傷性や鉛筆硬度の優れた光学フィルムを得ることができる。

【0075】以上のような樹脂層が設けられている偏光板としては、例えば、少なくとも一方の面から、反射防

止層、活性線硬化樹脂層、金属化合物層、セルロースエステルフィルム、偏光子、セルロースエステルフィルム、金属化合物層、の順に積層される積層構造を有しているもの等が挙げられる。ここで、金属化合物層の膜厚は0.01～1 μ mであるのが好ましい。

【0076】金属化合物層が設けられた光学フィルムは、位相差フィルムとしても好ましく用いられる。光学フィルムを位相差フィルムとして用いる場合には、膜厚方向のリターデーション値R_tが70～300nmであるか、面内方向のリターデーション値R_oが40～1000nmであるか、R_t値、R_o値それぞれが上記の範囲内にあるのが特に好ましい。この構成とすることにより、環境によってこれらの特性が変動するのを極めて少なくすることができ、耐久性に優れた位相差性能を有する位相差フィルムを提供することができる。

【0077】位相差フィルムとして本発明の光学フィルムを用い、透過型、半透過型、反射型の各種液晶表示装置や、TN型、STN型、VA型、OCB型、HAN型の各種駆動方式の液晶表示装置、プラズマディスプレイ、有機ELディスプレイ、無機ELディスプレイ、あるいはその他の表示装置に利用することができる。これにより、高温高湿環境においても位相差の変動が少なく、表示性能の変化が少ない、安定性のある、耐久性に優れた表示装置を提供することができる。

【0078】なお、本発明の光学フィルムにおいては、セルロースエステルフィルムの膜厚は、10～500 μ mであるのが好ましい。膜厚が10 μ mより薄いと機械強度が不足し、また500 μ mを越えると取り扱い性や加工性が悪くなるため、好ましくない。セルロースエステルフィルムの膜厚は、10～200 μ mであるのがより好ましく、特に、10～60 μ mの薄膜フィルムであるのが好ましい。金属化合物層を設けることによる効果が、薄膜のセルロースエステルフィルムでは特に顕著であるからである。

【0079】また、本発明のセルロースエステルフィルムは、共流延法により形成された積層構造を有しているのが好ましい。より具体的には、セルロースエステルフィルムは、基層の両面に表層を有する3層以上の構成であることが好ましい。ここで、表層には、主に滑り性を付与するための微粒子（マッド剤）が添加され、基層には、紫外線吸収剤や可塑剤が含まれる。紫外線吸収剤や可塑剤のうち、ブリードアウト性の成分は、主に基層に添加するのが好ましい。なお、表層に可塑剤を入れない場合や、添加量や成分比率が異なる場合には、その上に塗設する防眩層やクリアハードコート層等の塗布性が変わる恐れがあるが、本発明では、金属化合物層を設けることによりフィルムに一定の特性を持たせることができるので、塗布加工適性に優れたセルロースエステルフィルムを提供することができる。

【0080】本発明に用いられるセルロースエステルの

原料のセルロースとしては、特に限定はないが、綿花リンター、木材パルプ、ケナフなどを挙げることが出来る。また、これらから得られたセルロースエステルは、それぞれを単独であるいは任意の割合で混合使用することが出来るが、綿花リンターを50質量%以上使用することが好ましい。

【0081】本発明に用いられるセルロースエステルは、セルロース原料のアシル化剤が酸無水物（無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸）である場合には、酢酸のような有機酸やメチレンクロライド等の有機溶媒を用い、硫酸のようなプロトン性触媒を用いて反応を行って得ることができる。アシル化剤が酸クロライド（ CH_3COCl 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl}$ ）の場合には、触媒としてアミンのような塩基性化合物を用いて反応を行って得ることができる。具体的には、特開平10-45804号公報に記載の方法で合成することが出来る。

【0082】セルロースエステルの合成においては、アシル基がセルロース分子の水酸基に反応する。セルロース分子はグルコースユニットが多数連結したのからなっており、グルコースユニットに3個の水酸基がある。この3個の水酸基に誘導されたアシル基の数を置換度という。例えば、セルローストリアセテートでは、グルコースユニットの3個の水酸基全てにアセチル基が結合している。

【0083】本発明のセルロースエステルフィルムに用いることが出来るセルロースエステルには特に限定はないが、総アシル基の置換度が2.5～3.0であることが好ましく、特に2.6～2.9であることが好ましい。アシル基のうちのアセチル基の置換度が1.4以上であるものが好ましく用いられる。アシル基の置換度は、ASTM-D817-96に準じて測定することが出来る。

【0084】本発明に係わるセルロースエステルは、セルローストリアセテートやセルロースジアセテート等のセルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、またはセルロースアセテートプロピオネートブチレートのようなアセチル基の他にプロピオネート基あるいはブチレート基が結合したセルロースエステルであることが好ましい。また、セルロースエステルとしては、上記の例の他に、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等も挙げられる。なお、ブチレートは、*n*-の他に *i*-s-o-も含む。プロピオネート基の置換度が大きいセルロースアセテートプロピオネートは耐水性が優れている。

【0085】本発明のセルロースエステルの数平均分子量 M_n （測定法は下記）は、70,000～250,000の範囲が、得られるフィルムの機械的強度が強く、且つ適度のドープ粘度となり好ましく、更には80,0

00～150,000の範囲がより好ましい。また、重量平均分子量 M_w との比 M_w/M_n が1.0～5.0のセルロースエステルが好ましく使用され、更には1.5～4.5のセルロースエステルが好ましく使用される。

【0086】セルロースエステルの数平均分子量は、高速液体クロマトグラフィーにより、下記条件で測定できる。

溶媒 : アセトン
 カラム : MPW×1（東ソー（株）製）
 試料濃度 : 0.2（質量/体積）%
 流量 : 1.0 mL/分
 試料注入量 : 300 μ L
 標準試料 : ポリメチルメタクリレート（重量平均分子量188,200）
 温度 : 23℃

【0087】また、セルロースエステルの製造中に使用する、または使用材料に微量ながら混在しているセルロースエステル中の金属（Ca、Mg、Fe、Na等）は、出来るだけ少ない方が好ましく、金属の総含有量は100ppm以下が好ましい。

【0088】セルロースエステルを溶解したセルロースエステル溶液またはドープ形成に有用な有機溶媒としては、塩素系有機溶媒のメチレンクロライド（塩化メチレン）を挙げることが出来る。これは、セルロースエステル、特にセルローストリアセテートの溶解に適している。また、非塩素系有機溶媒としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、アセトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン、シクロヘキサノン、ギ酸エチル、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-ヘキサフルオロ-1-プロパノール、1,3-ジフルオロ-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メチル-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、ニトロエタン等を挙げることが出来る。これらの有機溶媒をセルローストリアセテートに対して使用する場合には、常温での溶解方法も使用可能であるが、高温溶解方法、冷却溶解方法、高圧溶解方法等の溶解方法を用いることが、不溶解物を少なく出来るので好ましい。

【0089】セルローストリアセテート以外のセルロースエステルに対しては、メチレンクロライドを用いることも出来るが、メチレンクロライドを使用せずに、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトンを好ましく使用することが出来る。特に酢酸メチルが好ましい。ここで、以下、上記セルロースエステルに対して良好な溶解性を有する有機溶媒を良溶媒といい、また溶解に主たる効果を示し、その中で大量に使用する有機溶媒を主（有機）溶媒または主たる（有機）溶媒という。

【0090】ドープには、上記有機溶媒の他に、1～4

0質量%の炭素原子数1～4のアルコールを含有させることが好ましい。これらは、ドーパを金属支持体に流延した後、溶媒が蒸発し始めてアルコールの比率が多くなることでウェブをゲル化させ、ウェブを丈夫にし金属支持体から剥離することを容易にするゲル化溶媒として用いられ、これらの割合が少ない時は非塩素系有機溶媒のセルロースエステルの溶解を促進したりする役割もある。

【0091】炭素原子数1～4のアルコールとしては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*s*o*-プロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノールを挙げることが出来る。これらのうち、ドーパの安定性に優れ、沸点も比較的低温、乾燥性も良く、且つ毒性がないこと等からエタノールが好ましい。これらの有機溶媒は、単独ではセルロースエステルに対して溶解性を有しておらず、貧溶媒という。

【0092】本発明において、セルロースエステルフィルムは、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、微粒子（マツト剤）、リタデーション調整剤等を含有するのが好ましい。

【0093】可塑剤としては、特に限定はないが、リン酸エステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、トリメリット酸エステル系可塑剤、ピロメリット酸系可塑剤、グリコレート系可塑剤、クエン酸エステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤などを好ましく用いることが出来る。

【0094】リン酸エステル系では、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等、フタル酸エステル系では、ジエチルフタレート、ジメチルキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ブチルベンジルフタレート等、トリメリット酸系可塑剤として、トリブチルトリメリテート、トリフェニルトリメリテート、トリエチルトリメリテート等、ピロメリット酸エステル系可塑剤として、テトラブチルピロメリテート、テトラフェニルピロメリテート、テトラエチルピロメリテート等、グリコール酸エステル系では、トリアセチン、トリブチリン、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等、クエン酸エステル系可塑剤として、トリエチルシトレート、トリ-*n*-ブチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート、アセチルトリ-*n*-ブチルシトレート、アセチルトリ-*n*-(2-エチルヘキシル)シトレート、フタル酸ジシクロヘキシル等を好ましく用いることができる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバ

シン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。ポリエステル系可塑剤として、脂肪族二塩基酸、脂環式二塩基酸、芳香族二塩基酸等の二塩基酸とグリコールの共重合体を用いることが出来る。脂肪族二塩基酸としては特に限定されないが、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、テレフタル酸、1,4-シクロヘキシルジカルボン酸などを用いることが出来る。グリコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,2-ブチレングリコールなどを用いることが出来る。これらの二塩基酸及びグリコールはそれぞれ単独で用いても良いし、二種以上混合して用いても良い。これらの可塑剤の使用量は、フィルム性能、加工性等の点で、セルロースエステルに対して1～20質量%であることが好ましい。

【0095】紫外線吸収剤としては、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ良好な液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましく用いられる。好ましく用いられる紫外線吸収剤の具体例としては、例えばオキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物などが挙げられるが、これらに限定されない。又、特開平6-148430号公報に記載の高分子紫外線吸収剤も好ましく用いられる。

【0096】本発明に有用な紫外線吸収剤の具体例として、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*tert*-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-(3'',4'',5'',6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2,2-メチレンビス(4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*tert*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(直鎖及び側鎖ドデシル)-4-メチルフェノール<<チヌビン(TINUVIN)171>>、2-オクチル-3-[3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-(クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]プロピオネートと2-エチルヘキシル-3-[3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)

フェニル]プロピオネートの混合物<<チヌビン(TINUVIN)109>>、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2イル)-4,6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール<<チヌビン234>>等を挙げることが出来るが、これらに限定されない。また、上記のチヌビン109、チヌビン171、チヌビン326等チヌビンは何れもチバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製の市販品で、好ましく使用出来る。

【0097】ベンゾフェノン系化合物の具体例として、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニルメタン)等を挙げることが出来るが、これらに限定されない。

【0098】また、本発明のセルロースエステルフィルムに用いることのできる紫外線吸収剤は、プラズマ処理工程の汚染が少なく、また、各種塗布層の塗布性にも優れる為、特願平11-295209号に記載されている分配係数が9.2以上の紫外線吸収剤を含むことが好ましく、特に分配係数が10.1以上の紫外線吸収剤を用いることが好ましい。

【0099】また、特開平6-148430号公報及び特願2000-156039号記載の高分子紫外線吸収剤(または紫外線吸収性ポリマー)を好ましく用いることができる。特開平6-148430号の一般式(1)、あるいは一般式(2)、あるいは特願2000-156039の一般式(3)(6)(7)記載の高分子紫外線吸収剤が特に好ましく用いられる。

【0100】また、酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系の化合物が好ましく用いられ、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1,6-ヘキサンジオール-ビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2,2-チオ-ジエチレンビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート等を挙げることが出来る。特

に、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕が好ましい。また、例えば、N,N'-ビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル〕ヒドラジン等のヒドラジン系の金属不活性剤やトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト等のリン系加工安定剤を併用してもよい。これらの化合物の添加量は、セルロースエステルに対して質量割合で1ppm~1.0%が好ましく、10~1000ppmが更に好ましい。

【0101】この酸化防止剤は劣化防止剤ともいわれる。高温高温の状態に液晶画像表示装置などがおかれた場合には、セルロースエステルフィルムの劣化が起こる場合がある。酸化防止剤は、例えば、セルロースエステルフィルム中の残留溶媒量のハロゲンやリン酸系可塑性剤のリン酸等によりセルロースエステルフィルムが分解するのを遅らせたり、防いだりする役割を有するので、前記セルロースエステルフィルム中に含有させるのが好ましい。セルロースエステルフィルム中に添加される微粒子としては、無機化合物の例として、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成珪酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウムを挙げることが出来る。中でもケイ素を含むものが濁度が低くなり、また、フィルムのヘイズを小さく出来るので好ましく、特に二酸化珪素が好ましい。二酸化珪素のような微粒子は有機物により表面処理されている場合が多いが、このようなものはフィルムのヘイズを低下出来るため好ましい。表面処理で好ましい有機物としては、ハロシラン類、アルコキシシラン類、シラザン、シロキサンなどを挙げることが出来る。二酸化珪素微粒子は、例えば、気化させた四塩化珪素と水素を混合させたものを1000~1200℃にて空気中で焼成させることで得ることが出来る。二酸化珪素の微粒子は、1次平均粒子径が20nm以下、見かけ比重が70g/L以上であるものが好ましい。1次粒子の平均径が5~16nmであるのがより好ましく、5~12nmであるのが更に好ましい。1次粒子の平均径が小さい方がヘイズが低く好ましい。見かけ比重は90~200g/L以上がより好ましく、さらに100~200g/L以上がより好ましい。見かけ比重が大きい程、高濃度の微粒子分散液を作ることが可能になり、ヘイズ、凝集物が発生せず好ましい。なお、本発明において、リットルをLで表すこととする。微粒子の添加量は、セルロースエステルフィルム1m²当たり0.01~1.0gが好ましく、0.03~0.3gがより好ましく、0.08~

0.16 gが更に好ましい。これにより、セルロースエステルフィルム表面に0.1～1 μmの凸部が好ましく形成される。

【0102】好ましい二酸化珪素の微粒子としては、例えば、日本アエロジル（株）製のアエロジルR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600（以上日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されているものを挙げることが出来、アエロジル200V、R972、R972V、R974、R202、R812を好ましく用いることが出来る。酸化ジルコニウムの微粒子としては、例えば、アエロジルR976及びR811（以上日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、何れも使用することが出来る。これらの中でアエロジル200V、アエロジルR972V、アエロジルTT600が本発明のセルロースエステルフィルムの濁度を低くし、且つ摩擦係数を下げる効果が大いいため特に好ましい。

【0103】ポリマーの微粒子の例として、シリコーン樹脂、弗素樹脂及びアクリル樹脂を挙げることが出来る。これらのうちシリコーン樹脂が好ましく、特に三次元の網状構造を有するものが好ましく、例えば、トスパール103、同105、同108、同120、同145、同3120及び同240（東芝シリコーン（株）製）を挙げることが出来る。

【0104】微粒子の1次平均粒子径の測定においては、透過型電子顕微鏡（倍率50万～200万倍）で粒子を観察を行い、粒子100個を観察し、その平均値をもって、1次平均粒子径とすることが出来る。また、上記記載の見掛比重は、二酸化珪素微粒子を一定量メスシリンダーに採り、この時の重さを測定し、下記式で算出することが出来る。

見掛比重（g/L）＝二酸化珪素質量（g）／二酸化珪素の容積（L）

【0105】また、セルロースエステルフィルムは、溶液流延製膜でつくられたものであることが好ましい。特に、セルロースエステルを含む溶液を支持体上に流延し、剥離後乾燥させて、残留溶媒量が3～40質量％であるときに幅手方向に1.00～2.0倍延伸し、さらに乾燥させて得られたセルロースエステルフィルムであることが好ましい。

【0106】以下、本発明に係わるセルロースエステルフィルムの製膜方法について述べる。セルロースエステルフィルムは溶液流延製膜方法により作製できる。

【0107】①溶解工程：セルロースエステル（フレーク状の）に対する良溶媒を主とする有機溶媒に、溶解釜中で該セルロースエステル、ポリマーや添加剤を攪拌しながら溶解しドープを形成する工程、あるいはセルロースエステル溶液にポリマー溶液や添加剤溶液を混合してドープを形成する工程である。セルロースエステルの溶解には、常圧で行う方法、主溶媒の沸点以下で行う方

法、主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法、特開平9-95544号公報、特開平9-95557号公報、または特開平9-95538号公報に記載の如き冷却溶解法で行う方法、特開平11-21379号公報に記載の如き高圧で行う方法等種々の溶解方法を用いることが出来るが、特に主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法が好ましい。ドープ中のセルロースエステルの濃度は10～35質量％が好ましい。溶解中または後のドープに添加剤を加えて溶解及び分散した後、汙材で汙過し、脱泡して送液ポンプで次工程に送る。

【0108】②流延工程：ドープを送液ポンプ（例えば、加圧型定量ギヤポンプ）を通して加圧ダイに送液し、無限に移送する無端の金属ベルト、例えばステンレスベルト、あるいは回転する金属ドラム等の金属支持体上の流延位置に、加圧ダイスリットからドープを流延する工程である。ダイの口金部分のスリット形状を調整出来、膜厚を均一にし易い加圧ダイが好ましい。加圧ダイには、コートハンガーダイやTダイ等があるが、何れも好ましく用いられる。金属支持体の表面は鏡面となっている。製膜速度を上げるために加圧ダイを金属支持体上に2基以上設け、ドープ量を分割して重層してもよい。あるいは複数のドープを同時に流延する共流延法によって積層構造のセルロースエステルフィルムを得ることが好ましい。

【0109】③溶媒蒸発工程：ウェブ（金属支持体上にドープを流延した以降のドープ膜の呼び方をウェブとする）を金属支持体上で加熱し、金属支持体からウェブが剥離可能になるまで溶媒を蒸発させる工程である。溶媒を蒸発させるには、ウェブ側から風を吹かせる方法及び／または金属支持体の裏面から液体により伝熱させる方法、輻射熱により表裏から伝熱する方法等があるが、裏面液体伝熱の方法が乾燥効率がよく好ましい。またそれらを組み合わせる方法も好ましい。裏面液体伝熱の場合は、ドープ使用有機溶媒の主溶媒または最も低い沸点を有する有機溶媒の沸点以下で加熱するのが好ましい。

【0110】④剥離工程：金属支持体上で溶媒が蒸発したウェブを、剥離位置で剥離する工程である。剥離されたウェブは次工程に送られる。なお、剥離する時点でのウェブの残留溶媒量（下記式）があまり大き過ぎると剥離し難かったり、逆に金属支持体上で十分に乾燥させ過ぎてから剥離すると、途中でウェブの一部が剥がれたりする。

【0111】ここで、製膜速度を上げる方法（残留溶媒量が出来ただけ多いうちに剥離することで製膜速度を上げることが出来る）としてゲル流延法（ゲルキャストイング）がある。例えば、ドープ中にセルロースエステルに対する貧溶媒を加えて、ドープ流延後、ゲル化する方法、金属支持体の温度を低めてゲル化する方法等がある。金属支持体上でゲル化させ剥離時の膜の強度を上げておくことによって、剥離を早め製膜速度を上げること

が出来るのである。金属支持体上でのウェブの乾燥が条件の強弱、金属支持体の長さ等により5～150質量%の範囲で剥離することが出来るが、残留溶媒量がより多い時点で剥離する場合、ウェブが柔らか過ぎると剥離時平面性を損なったり、剥離張力によるツレや縦スジが発生し易いため、経済速度と品質との兼ね合いで剥離時の残留溶媒量が決められる。本発明においては、該金属支持体上の剥離位置における温度を10～40℃とするのが好ましく、15～30℃とするのがより好ましい。また、該剥離位置におけるウェブの残留溶媒量を10～120質量%とすることが好ましい。残留溶媒量は下記の式で表わすことが出来る。

$$\text{残留溶媒量 (質量\%)} = \{ (M-N) / N \} \times 100$$

ここで、Mはウェブの任意時点での質量、Nは質量Mのものを110℃で3時間乾燥させた時の質量である。

【0112】⑥乾燥及び延伸工程：剥離後、ウェブを乾燥装置内に複数配置したロールに交互に通して搬送する乾燥装置、及び／またはクリップでウェブの両端をクリップして搬送するテンター装置を用いて、ウェブを乾燥する。本発明においては、クリップ間の幅手方向に対して1.00～2.0倍延伸する方法として、テンター装置を用いて延伸することが好ましい。更に好ましくは縦及び横方向に2軸延伸されたものである。延伸倍率は目的の光学特性(Ro、Rt)に応じて設定される。又、位相差フィルムを製造する場合、長尺方向に一軸延伸することもできる。乾燥の手段はウェブの両面に熱風を吹かせるのが一般的であるが、風の代わりにマイクロウェブを当てて加熱する手段もある。あまり急激な乾燥は出来上がりのフィルムの平面性を損ね易い。全体を通して、通常乾燥温度は40～250℃の範囲で行われる。使用する溶媒によって、乾燥温度、乾燥風量及び乾燥時間が異なり、使用溶媒の種類、組合せに応じて乾燥条件を適宜選べばよい。

【0113】また、光学フィルムの透過率は、90%以上であるのが好ましく、92%以上であるのがより好ましく、94%以上であるのが特に好ましい。また、セル

ロースエステルフィルムのヘイズは、0～1%であるのが好ましく、0～0.1%であるのが特に好ましい。光学フィルムに防眩層を設けた場合には、光学フィルム全体のヘイズ値は、3～30%であるのが好ましい。

【0114】また、本発明の光学フィルムにおいては、透湿度を250g/m²・24時間以下とするのが好ましく、更に0～220g/m²・24時間とするのが好ましく、特に1～200g/m²・24時間とするのが好ましい。なお、透湿性が低すぎると、偏光子と貼合する際にポリビニルアルコール水溶液等の接着剤に含まれる水分の蒸発速度が遅くなり好ましくないが、セルロースエステルフィルム自身は透湿性・吸水性を有しているため、本発明においては大きな問題はない。

【0115】また、本発明の光学フィルムは、膜厚方向のリターデーション値Rtが0～300nm、面内方向のリターデーション値Roが0～1000nmであるものが特に好ましく用いられる。また、本発明の光学フィルムの端部には、ナーリングが設けられているのが好ましい。特に、ナーリングの高さは、セルロースエステルフィルムの膜厚の25%以下であるのが好ましく、ロール状フィルムの保管における安定性が改善される。

【0116】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下に示す「部」は、「質量部」を意味している。

【0117】〔実施例1〕

<基材フィルムの作製>以下に示す方法に従って、基材であるセルロースエステルフィルムを作製した。

【0118】(ドーパの調製)以下に記載の素材を密閉容器に投入し、加熱し、攪拌しながら、完全に溶解、汙過して、ドーパ1～7を調製した。なお、二酸化珪素微粒子(アエロジルR972V)はエタノールに分散した後添加した。2次粒子の平均粒径は0.44μmであった。

【0119】

ドーパ1

| | |
|-----------------------------|-------|
| セルローストリアセテート(アセチル置換度2.88) | 100部 |
| トリフェニルホスフェート | 8部 |
| エチルフタリルエチルグリコレート | 2部 |
| チヌビン171(チバスペシャルティケミカルズ(株)製) | 0.4部 |
| チヌビン109(チバスペシャルティケミカルズ(株)製) | 0.4部 |
| チヌビン326(チバスペシャルティケミカルズ(株)製) | 0.3部 |
| メチレンクロライド | 415部 |
| エタノール | 30部 |
| アエロジル R972V(日本アエロジル(株)製) | 0.13部 |

【0120】

ドーパ2

| | |
|---------------------------|------|
| セルローストリアセテート(アセチル置換度2.68) | 100部 |
| エチルフタリルエチルグリコレート | 4部 |

| | |
|-----------------------------|-------|
| チヌビン171 | 0.4部 |
| チヌビン109 | 0.4部 |
| チヌビン326 | 0.3部 |
| メチレンクロライド | 415部 |
| エタノール | 30部 |
| アエロジル R972V (日本アエロジル (株) 製) | 0.13部 |

【0121】

| | |
|----------------------------|------|
| ドーフ3 | |
| セルローストリアセテート (アセチル置換度2.88) | 100部 |
| フタル酸ジシクロヘキシル | 10部 |
| チヌビン171 | 0.4部 |
| チヌビン109 | 0.4部 |
| チヌビン326 | 0.3部 |
| メチレンクロライド | 400部 |
| エタノール | 22部 |

【0122】

| | |
|-----------------------------|-------|
| ドーフ4 | |
| セルローストリアセテート (アセチル置換度2.88) | 100部 |
| メチレンクロライド | 415部 |
| エタノール | 30部 |
| アエロジル R972V (日本アエロジル (株) 製) | 0.15部 |

【0123】

| | |
|--|------|
| ドーフ5 | |
| セルロースアセテートプロピオネート (アセチル置換度1.9、プロピオニル置換度0.7) | 100部 |
| トリフェニルホスフェート | 8部 |
| エチルフタルリエチルグリコレート | 2部 |
| チヌビン171 | 0.4部 |
| チヌビン109 | 0.4部 |
| チヌビン326 | 0.3部 |
| メチレンクロライド | 380部 |
| エタノール | 50部 |

【0124】

| | |
|--|-------|
| ドーフ6 | |
| セルロースアセテートプロピオネート (アセチル置換度1.9、プロピオニル置換度0.7) | 100部 |
| メチレンクロライド | 380部 |
| エタノール | 50部 |
| アエロジル R972V (日本アエロジル (株) 製) | 0.16部 |

【0125】

| | |
|--|------|
| ドーフ7 | |
| セルロースアセテートプロピオネート (アセチル置換度2.0、プロピオニル置換度0.8) | 100部 |
| トリフェニルホスフェート | 8部 |
| エチルフタルリエチルグリコレート | 2部 |
| チヌビン171 | 0.4部 |
| チヌビン109 | 0.4部 |
| チヌビン326 | 0.3部 |
| 酢酸エチル | 250部 |
| エタノール | 80部 |

アエロジル R972V (日本アエロジル(株)製) 0.12部

【0126】(セルロースエステルフィルムの作製)得られたドーブ1～7を用いて、以下のようにして下記の表1に記載のセルロースエステルフィルム1～15をそれぞれ作製した。まず、ドーブを濾過した後、ベルト流延装置を用い、ドーブ温度34℃で33℃のステンレスバンド支持体上に均一に流延した。支持体上で60秒間乾燥させた後、ステンレスバンド支持体上からウェブを剥離した。ここで、セルロースエステルフィルム12～15は共流延法により積層構成とした。すなわち、2種のドーブを1つのダイの中で合流させて流延し、3層構成とした。

【0127】ステンレスバンド支持体から剥離した後、

80℃の雰囲気中でロール搬送し、縦方向に搬送張力をかけながら乾燥させた後、テンターで、残留溶媒量10%のときに80℃の雰囲気内で幅方向に延伸した(なお、セルロースエステルフィルム15については、テンターを用いた幅手方向の延伸は行わず、長手方向に延伸した)。その後、幅保持を解放して、さらにロール搬送しながら120℃の乾燥ゾーンで乾燥を終了させ、フィルム両端に幅10mm、所定の高さのナーリング加工を施して、ロール状に巻き取り、セルロースエステルフィルム1～15を作製した。表1に、各々のドーブから形成された層の乾燥膜厚を示す。

【表1】

| セルロース エステル フィルム | ドーブ | 膜厚 | 幅手延伸倍率 | ナーリング高さ |
|-----------------------|----------------------------------|---|--|------------|
| 1 | ドーブ1 | 40 μ m | 1.05倍 | 8 μ m |
| 2 | ドーブ1 | 50 μ m | 1.06倍 | 8 μ m |
| 3 | ドーブ2 | 40 μ m | 1.05倍 | 7 μ m |
| 4 | ドーブ5 | 100 μ m | 1.05倍 | 10 μ m |
| 5 | ドーブ5 | 80 μ m | 1.45倍 | 10 μ m |
| 6 | ドーブ7 | 40 μ m | 1.05倍 | 8 μ m |
| 7 | ドーブ1 | 60 μ m | 1.08倍 | 10 μ m |
| 8 | ドーブ2 | 60 μ m | 1.08倍 | 10 μ m |
| 9 | ドーブ3 | 60 μ m | 1.08倍 | 10 μ m |
| 10 | ドーブ1 | 45 μ m | 1.05倍 | 5 μ m |
| 11 | ドーブ1 | 40 μ m | 1.05倍 | 12 μ m |
| 12 | ドーブ4(表層) ドーブ3(基層) ドーブ4(表層) | 10 μ m(表層) 30 μ m(基層) 10 μ m(表層) 全体で50 μ m | 1.06倍 | 10 μ m |
| 13 | ドーブ4(表層) ドーブ1(基層) ドーブ4(表層) | 5 μ m(表層) 30 μ m(基層) 5 μ m(表層) 全体で40 μ m | 1.05倍 | 8 μ m |
| 14 | ドーブ6(表層) ドーブ5(基層) ドーブ6(表層) | 10 μ m(表層) 40 μ m(基層) 10 μ m(表層) 全体で60 μ m | 1.4倍 | 15 μ m |
| 15 | ドーブ6(表層) ドーブ5(基層) ドーブ6(表層) | 10 μ m(表層) 160 μ m(基層) 10 μ m(表層) 全体で180 μ m | 幅手方向には 延伸せず、長手 方向に1.4倍に 延伸した。 | 15 μ m |

【0128】また、得られたセルロースエステルフィルム1～15に、連続的に大気圧プラズマ処理を行って酸化珪素層を片面もしくは両面に形成し、下記の表2に記載の光学フィルム1～30を得た。フィルム幅は1300mm、巻き取り長は2500mとした。

【0129】ここで、大気圧プラズマ処理においては、

対向する電極間に下記の放電条件で放電することにより、反応ガスをプラズマ状態とし、このプラズマ状態の反応ガスにフィルムを晒すことにより、フィルムの表面に酸化珪素層を形成した。

放電条件

電源周波数 800kHz

電力 10W/cm²

気圧 大気圧+0.1kPa

反応ガス

不活性ガス：アルゴン 99.0体積%

反応ガス1：酸素ガス 0.7体積%

反応ガス2：テトラエトキシシラン蒸気（アルゴンガスにてバブリング）0.3体積%

【0130】＜炭素含有率の測定＞作製した光学フィルム1～15の炭素含有率を、XPS（X-ray Photoelectron Spectroscopy）表面分析装置を用いて測定した。XPS表面分析装置としては、特に限定なく、いかなる機種も使用することができるが、本実施例においてはVGサイエンティフィックス社製ESCALAB-200Rを用いた。X線アノードにはMgを用い、出力600W（加速電圧15kV、エミッション電流40mA）で測定した。エネルギー分解能は、清浄なAg3d5/2ピークの半値幅で規定したとき、1.5～1.7eVとなるように設定した。

【0131】測定をおこなう前に、汚染による影響を除くために、フィルム膜厚の10～20%の厚さに相当する表面層をエッチング除去する必要がある。この表面層の除去には、希ガスイオンが利用できるイオン銃を用いることが好ましく、イオン種としては、He、Ne、Ar、Xe、Krなどが利用できる。本測定においては、Arイオンエッチングを用いて表面層を除去した。

【0132】XPS表面分析において、結合エネルギー0eVから1100eVの範囲を、データ取り込み間隔1.0eVで測定し、いかなる原子が検出されるかを求めた。

【0133】次に、検出された、エッチングイオン種を除く全ての原子について、データの取り込み間隔を0.2eVとして、その最大強度を与える光電子ピークについてナローキャンをおこない、各原子のスペクトルを測定した。得られたスペクトルは、測定装置、あるいは、

コンピュータの違いによる含有率算出結果の違いを生じせしめなくするために、VAMAS-SCA-JAPAN製のCOMMON DATA PROCESSING SYSTEM（Ver. 2.3以降が好ましい。ここでは、Ver. 2.3を使用した）上に転送した後、同ソフトで処理をおこない、炭素含有率の値を原子数濃度（atomic concentration）として求めた。

【0134】定量処理をおこなう前に、各原子についてCount Scaleのキャリブレーションをおこない、5ポイントのスムージング処理をおこなった。定量処理では、バックグラウンドを除去したピークエリア強度（cps*eV）を用いた。バックグラウンド処理には、Shirleyによる方法を用いた。Shirley法については、D. A. Shirley, Phys. Rev., B5, 4709（1972）を参考にすることができる。測定の結果、形成した酸化珪素層の炭素含有率は0.5%であった。

【0135】＜高温高湿の巻き形状変化＞光学フィルム1～15をそれぞれロール状に2000m巻き取ったものを埃付着防止のためのビニールシートで覆い、これを35℃、80%RH（relative humidity）の環境下に2週間放置し、巻き状態での表面の形状の変化を目視で確認した。比較として、これらの層を形成していないロール状に巻き取ったセルロースエステルフィルム1～15についても形状変化を確認した（比較例31～45）。

【0136】以下に、巻き形状変化の確認結果を示す。

◎：変化は認められない。

○：ロールの表面に弱い皺が認められる。

△：ロール表面付近には著しい形状の劣化があり、皺や凹みが全面に認められる。

×：ロール表面には著しい形状の劣化があり、皺や凹みが全面に認められ、さらにロールの内部まで形状の劣化が及んでいる。

【表2】

| 光学 フィルム | | A面 | セルロースエステル フィルム | B面 | 40°C80%RH 2週間後の巻き形状変化 |
|------------|-----|--------------|-------------------|--------------|--------------------------|
| 1 | 本発明 | なし | 1 | 0.2 μ m | ○ |
| 2 | 本発明 | なし | 2 | 0.2 μ m | ○ |
| 3 | 本発明 | なし | 3 | 0.2 μ m | ○ |
| 4 | 本発明 | なし | 4 | 0.2 μ m | ◎ |
| 5 | 本発明 | なし | 5 | 0.2 μ m | ◎ |
| 6 | 本発明 | なし | 6 | 0.2 μ m | ○ |
| 7 | 本発明 | なし | 7 | 0.2 μ m | ◎ |
| 8 | 本発明 | なし | 8 | 0.2 μ m | ◎ |
| 9 | 本発明 | なし | 9 | 0.2 μ m | ◎ |
| 10 | 本発明 | なし | 10 | 0.2 μ m | ○ |
| 11 | 本発明 | なし | 11 | 0.2 μ m | ○ |
| 12 | 本発明 | なし | 12 | 0.2 μ m | ◎ |
| 13 | 本発明 | なし | 13 | 0.2 μ m | ○ |
| 14 | 本発明 | なし | 14 | 0.2 μ m | ◎ |
| 15 | 本発明 | なし | 15 | 0.2 μ m | ◎ |
| 16 | 本発明 | 0.15 μ m | 1 | 0.15 μ m | ◎ |
| 17 | 本発明 | 0.15 μ m | 2 | 0.15 μ m | ◎ |
| 18 | 本発明 | 0.15 μ m | 3 | 0.15 μ m | ◎ |
| 19 | 本発明 | 0.15 μ m | 4 | 0.15 μ m | ◎ |
| 20 | 本発明 | 0.15 μ m | 5 | 0.15 μ m | ◎ |
| 21 | 本発明 | 0.15 μ m | 6 | 0.15 μ m | ◎ |
| 22 | 本発明 | 0.15 μ m | 7 | 0.15 μ m | ◎ |
| 23 | 本発明 | 0.15 μ m | 8 | 0.15 μ m | ◎ |
| 24 | 本発明 | 0.15 μ m | 9 | 0.15 μ m | ◎ |
| 25 | 本発明 | 0.15 μ m | 10 | 0.15 μ m | ◎ |
| 26 | 本発明 | 0.15 μ m | 11 | 0.15 μ m | ◎ |
| 27 | 本発明 | 0.15 μ m | 12 | 0.15 μ m | ◎ |
| 28 | 本発明 | 0.15 μ m | 13 | 0.15 μ m | ◎ |
| 29 | 本発明 | 0.15 μ m | 14 | 0.15 μ m | ◎ |
| 30 | 本発明 | 0.15 μ m | 15 | 0.15 μ m | ◎ |
| 31 | 比較例 | なし | 1 | なし | × |
| 32 | 比較例 | なし | 2 | なし | × |
| 33 | 比較例 | なし | 3 | なし | × |
| 34 | 比較例 | なし | 4 | なし | △ |
| 35 | 比較例 | なし | 5 | なし | △ |
| 36 | 比較例 | なし | 6 | なし | × |
| 37 | 比較例 | なし | 7 | なし | × |
| 38 | 比較例 | なし | 8 | なし | × |
| 39 | 比較例 | なし | 9 | なし | × |
| 40 | 比較例 | なし | 10 | なし | × |
| 41 | 比較例 | なし | 11 | なし | × |
| 42 | 比較例 | なし | 12 | なし | × |
| 43 | 比較例 | なし | 13 | なし | × |
| 44 | 比較例 | なし | 14 | なし | × |
| 45 | 比較例 | なし | 15 | なし | △ |

ここで、流延の際にステンレスバンド支持体に接していた面をB面とし、その反対側をA面としている。

【0137】〔実施例2〕下記の方法に従って、実施例1で作製した光学フィルム1～15の酸化珪素層の上にクリアハードコート層をそれぞれ設け、光学フィルム46～60を作製した。

【0138】＜クリアハードコート層（CHC層）の塗

塗布組成物（1）（クリアハードコート層（CHC層）塗布組成物）

ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体

設＞下記の塗布組成物（1）をグラビアコートし、次いで80℃に設定された乾燥部で乾燥した後、118mJ/cm²で紫外線照射し、乾燥膜厚で3 μ mの中心線平均粗さ（Ra）10nmのクリアハードコート層を設けた。ここで、上記の中心線平均粗さ（Ra）は、JIS

B 0601で規定される値である。

【0139】

60部

| | |
|--------------------------------|------|
| ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート 2 量体 | 20 部 |
| ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート 3 量体以上の成分 | 20 部 |
| ジメトキシベンゾフェノン光反応開始剤 | 4 部 |
| 酢酸エチル | 50 部 |
| メチルエチルケトン | 50 部 |
| イソプロピルアルコール | 50 部 |

【0140】また、下記の方法に従って、光学フィルム 1～15 の酸化珪素層の上に防眩層をそれぞれ設け、光学フィルム 61～75 を作製した。いずれも塗布すじやブラッシングも発生せず、良好な塗布性であった。

| | |
|-------------------------------|------|
| 酢酸エチル | 50 部 |
| メチルエチルケトン | 50 部 |
| イソプロピルアルコール | 50 部 |
| アエロジル R972V (1 次粒子平均粒径 16 nm) | |
| (日本アエロジル (株) 製) | 5 部 |

【0142】分散後、下記の成分を添加し、塗布組成物 (2) (防眩層 (AG 層) 塗布組成物) を調製した。

| | |
|--------------------------------|------|
| ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体 | 60 部 |
| ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート 2 量体 | 20 部 |
| ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート 3 量体以上の成分 | 20 部 |
| ジメトキシベンゾフェノン光反応開始剤 | 4 部 |

得られた塗布組成物 (2) をグラビアコートし、次いで 80℃ に設定された乾燥部で乾燥した後、118mJ/cm² で紫外線照射し、乾燥膜厚で 4μm の防眩層 (中心線平均粗さ (Ra) 0.25μm) を設けた。

【0143】作製した光学フィルム 46～75 について、実施例 1 と同様にして高温高湿の巻き形状変化の評価を行った。光学フィルム 46～75 いずれについても、高温高湿処理による巻き状態の変化は認められなかった。

【0144】[実施例 3] 実施例 1 で作製した光学フィルム 4、5、14、15、19、20、29、30、3

【0141】<防眩層の塗設>下記の素材を高速攪拌機 (TK ホモミキサー、特殊機化工業 (株) 製) で攪拌した後、衝突型分散機 (マントンゴーリン、ゴーリン (株) 製) で分散した。

| |
|------|
| 50 部 |
| 50 部 |
| 50 部 |
| 5 部 |

4、35、44、45 について、23℃、55%RH に 24 時間放置した後、自動複屈折率計 KOBRA-21 ADH (王子計測機器 (株) 製) を用いて、23℃、55%RH の環境下で、波長 590nm で 3 次元屈折率測定を行い、膜厚方向のリターデーション値 Rt と面内方向のリターデーション値 Ro を求めた。また、これらのサンプルを、35℃、80%RH に 72 時間放置した後、同様に 3 次元屈折率測定を行い、リターデーション値 Rt、Ro を求め、高温高湿処理前後の変動を求めた。結果を表 3 に示す。

【表 3】

| 光学フィルム | 高温高湿処理前 | | 高温高湿処理前後の変動 | |
|--------|---------|-------|-------------|-------|
| | Ro | Rt | Ro 変動 | Rt 変動 |
| 4 | 0nm | 101nm | +1nm | -2nm |
| 5 | 72nm | 144nm | -1nm | -3nm |
| 14 | 51nm | 120nm | -1nm | -1nm |
| 15 | 148nm | 74nm | -2nm | -1nm |
| 19 | 0nm | 101nm | 0nm | 0nm |
| 20 | 72nm | 144nm | 0nm | 0nm |
| 29 | 51nm | 120nm | 0nm | 0nm |
| 30 | 148nm | 74nm | 0nm | 0nm |
| 34 | 0nm | 101nm | 0nm | -9nm |
| 35 | 72nm | 144nm | -6nm | -15nm |
| 44 | 51nm | 120nm | -5nm | -8nm |
| 45 | 148nm | 74nm | -12nm | -15nm |

比較例である 34、35、44、45 では、Rt 値、Ro 値がいずれも低減しているのに対し、光学フィルム

4、5、14、15 では、Rt 値、Ro 値の変動はほとんど認められなかった。また、光学フィルム 19、2

0、29、30については、R_t値、R_o値の変動は認められなかった。

【0145】〔実施例4〕実施例1で作製したセルロースエステルフィルム12のA面に、実施例1と同様の条件で、プラズマ処理により膜厚0.3 μ mの酸化珪素層を設け、同様にして、B面に膜厚0.01 μ mの酸化珪素層を設け、光学フィルム76を得た。光学フィルム76のB面側に設けられた酸化珪素層の上に、実施例2記載の方法でクリアハードコート層を設け、光学フィルム77とした。また、光学フィルム76のB面側に設けられた酸化珪素層の上に、実施例2記載の方法で防眩層を設け、光学フィルム78とした。

【0146】実施例1で作製したセルロースエステルフィルム1のA面に、下記のように放電条件を変更した点以外は実施例1と同様の方法で、プラズマ処理により膜厚0.05 μ mの酸化珪素層を設け、下記のように放電条件を変更した点以外は同様にして、B面に膜厚0.5 μ mの酸化珪素層を設け、光学フィルム79を得た。

【0147】放電条件（A面側）

周波数 200kHz

電力 2W/cm²

反応ガス

アルゴン 98.7%

水素 1%

テトラエトキシシラン 0.25%（アルゴンガスでバブリング）

ジメチルジエトキシシラン 0.05%（アルゴンガスでバブリング）

ここで、A面側に設けられた酸化珪素膜の炭素含有量は、6%であった。

【0148】放電条件（B面側）

周波数 2MHz

電力 8W/cm²

反応ガス

アルゴン 98.7%

水素 1%

テトラエトキシシラン 0.25%（アルゴンガスでバブリング）

ジメチルジエトキシシラン 0.05%（アルゴンガスでバブリング）

ここで、B面側に設けられた酸化珪素膜の炭素含有量は、2%であった。

【0149】光学フィルム79のB面側に設けられた酸化珪素層の上に、実施例2記載の方法でクリアハードコート層を設け、光学フィルム80とした。また、光学フィルム79のB面側に設けられた酸化珪素層の上に、実施例2記載の方法で防眩層を設け、光学フィルム81とした。

【0150】光学フィルム76～81をロール状に巻き取り、実施例1と同様に高温高湿の巻き形状変化の

評価を行った。高温高湿条件で保管しても、巻き形状の劣化は認められなかった。

【0151】実施例1で作製した長尺のセルロースエステルフィルム1を、2m ϕ 1/Lの水酸化ナトリウム溶液に50℃で80秒間浸漬し、次いで水洗、乾燥させ、更に実施例1と同様の方法でB面側に膜厚0.2 μ mの酸化珪素層をプラズマ処理で形成し、これを光学フィルム82とした。また、セルロースエステルフィルム12に変えた点以外は同様にして、B面側に膜厚0.3 μ mの酸化珪素層をプラズマ処理で形成し、これを光学フィルム83とした。

【0152】長尺の光学フィルム76～81を、2m ϕ 1/Lの水酸化ナトリウム溶液に55℃で90秒間浸漬し、次いで水洗、乾燥させて、鹼化処理された光学フィルム76～81を得た。長尺の光学フィルム1、12を、2m ϕ 1/Lの水酸化ナトリウム溶液に45℃で30秒間浸漬し、次いで水洗、乾燥させて、鹼化処理された光学フィルム1、12を得た。

【0153】実施例1で作製したセルロースエステルフィルム1、12に、実施例2記載の方法でクリアハードコート層を設け、これにより得られた長尺フィルムを、各々2m ϕ 1/Lの水酸化ナトリウム溶液に55℃で90秒間浸漬し、次いで水洗、乾燥させて、鹼化処理を行った。これらは後述する偏光板21、23の作製にそれぞれ使用した。偏光板21のクリアハードコート層の鉛筆硬度は2Hであったのに対し、偏光板1～19は3Hであり優れていることが確認された。鉛筆硬度は、JIS-K-5400に従って測定した。

【0154】鹼化処理された光学フィルムを偏光板用保護フィルムとして用い、下記の方法に従って、下記の表4に記載された偏光板1～23を作製した。

＜偏光膜の作製＞厚さ120 μ mの長尺なポリビニルアルコールフィルムを、一軸延伸（温度110℃、延伸倍率5倍）した。これを、ヨウ素0.08g、ヨウ化カリウム5g、水100gの比率からなる水溶液に60秒間浸漬し、次いでヨウ化カリウム6g、ホウ酸7.5g、水100gの比率からなる68℃の水溶液に浸漬した。その後、これを水洗、乾燥して、長尺な偏光膜を得た。

【0155】＜偏光板の作製＞次いで、下記工程1～5に従って、得られた偏光膜と光学フィルムとを貼り合わせて、偏光板を作製した。

工程1：本発明の光学フィルム又はセルロースエステルフィルムを、偏光板保護フィルムとして、前述の方法で各々鹼化処理した。

工程2：前述の長尺な偏光膜を、固形分2質量%のポリビニルアルコール接着剤槽中に1～2秒間浸漬した。

工程3：工程2で偏光膜に過剰に付着した接着剤を軽く取り除き、これを表4の組み合わせで偏光板保護フィルムの鹼化処理面で挟み込んで、積層配置した。

工程4：2つの回転するローラにより、20～30N/cm²の圧力、約2m/minの速度で、偏光膜と光学フィルムを貼り合わせた。このとき、気泡が入らないように注意した。

工程5：工程4で作製した試料を80℃の乾燥機中で乾燥処理し、偏光板を作製した。

【0156】＜耐久性試験＞偏光板1～23を65℃、95%RHの高温高湿条件下で、12日間放置し、その前後の偏光度の変化量を求めた。ここで、測定検体である二枚の偏光板を、それぞれの偏光子の配向方向が同一になるように重ねた場合の透過率を平行位透過率 T_p とし、二枚の偏光板を、それぞれの偏光子の配向が直交するように重ねた場合の透過率を直交位透過率 T_c とし、下記式(3)により偏光度 P を算出した。

【数1】

$$P = \sqrt{\frac{T_p - T_c}{T_p + T_c}} \times 100 \quad \dots (3)$$

【0157】以下に、耐久性試験の結果を示す。

- ◎ 偏光度変化量 0%以下、かつ、-0.3%より大
 ○ 偏光度変化量 -0.3%以下、かつ、-0.5%より大
 △ 偏光度変化量 -0.5%以下、かつ、-1.0%より大
 × 偏光度変化量 -1.0%以下、かつ、-2.0%より大
 ×× 偏光度変化量 -2.0%以下

【表4】

| 偏光板 | 構成 | | | 耐久性 |
|-----|----------------------|-----|-----------------|-----|
| | 偏光板保護フィルムA | | 偏光板保護フィルムB | |
| 1 | 光学フィルム76 | 偏光子 | 光学フィルム76 | ◎ |
| 2 | 光学フィルム77 | 偏光子 | 光学フィルム76 | ◎ |
| 3 | 光学フィルム77 | 偏光子 | 光学フィルム77 | ◎ |
| 4 | 光学フィルム78 | 偏光子 | 光学フィルム76 | ◎ |
| 5 | 光学フィルム78 | 偏光子 | 光学フィルム78 | ◎ |
| 6 | 光学フィルム79 | 偏光子 | 光学フィルム79 | ◎ |
| 7 | 光学フィルム80 | 偏光子 | 光学フィルム79 | ◎ |
| 8 | 光学フィルム80 | 偏光子 | 光学フィルム80 | ◎ |
| 9 | 光学フィルム81 | 偏光子 | 光学フィルム79 | ◎ |
| 10 | 光学フィルム77 | 偏光子 | 光学フィルム83 | ◎ |
| 11 | 光学フィルム78 | 偏光子 | 光学フィルム83 | ◎ |
| 12 | 光学フィルム80 | 偏光子 | 光学フィルム82 | ◎ |
| 13 | 光学フィルム81 | 偏光子 | 光学フィルム82 | ◎ |
| 14 | 光学フィルム83 | 偏光子 | 光学フィルム83 | ◎ |
| 15 | 光学フィルム82 | 偏光子 | 光学フィルム82 | ◎ |
| 16 | 光学フィルム77 | 偏光子 | 光学フィルム12 | ◎ |
| 17 | 光学フィルム78 | 偏光子 | 光学フィルム12 | ◎ |
| 18 | 光学フィルム80 | 偏光子 | 光学フィルム1 | ◎ |
| 19 | 光学フィルム81 | 偏光子 | 光学フィルム1 | ◎ |
| 20 | セルロースエステルフィルム1 | 偏光子 | セルロースエステルフィルム1 | ×× |
| 21 | セルロースエステルフィルム1+CHC層 | 偏光子 | セルロースエステルフィルム1 | ×× |
| 22 | セルロースエステルフィルム12 | 偏光子 | セルロースエステルフィルム12 | ×× |
| 23 | セルロースエステルフィルム12+CHC層 | 偏光子 | セルロースエステルフィルム12 | ×× |

本発明の光学フィルム75～83を偏光板保護フィルムとして用いた偏光板1～19は、高温高湿処理を行っても偏光度の変動は著しく低く、耐久性に優れることが確

認された。また、本発明の光学フィルムに酸化处理を施すことも可能であり、偏光板保護フィルムとして特に好ましいことが確認された。

【 0 1 5 8 】 [実 施 例 5] 市 販 の 液 晶 表 示 パ ネ ル (N E C 製 カ ラ ー 液 晶 デ ィ ス プ レ イ M u l t i S y n c L C D 1 5 2 5 J 型 名 L A - 1 5 2 9 H M) の 最 表 面 の 偏 光 板 を 注 意 深 く 剥 離 し 、 こ こ に 偏 光 方 向 を 合 わ せ た 耐 久 性 試 験 後 の 偏 光 板 1 ～ 2 3 を 各 々 貼 り 付 け た 。 そ の 結 果 、 本 発 明 の 偏 光 板 である 偏 光 板 1 ～ 1 9 では 、 コ ン ト ラ ス ト も 高 く 、 高 い 表 示 性 能 を 維 持 し て い た 。 一 方 、 比 較 の 偏 光 板 2 0 ～ 2 3 では 、 明 ら か に コ ン ト ラ ス ト が 低 い こ と が 認 め ら れ た 。

【 0 1 5 9 】

【 発 明 の 効 果 】 本 発 明 に よ れ ば 、 セ ル ロ ー ス エ ス テ ル フ ィ ル ム の 少 な く と も 一 方 の 面 に 、 直 接 又 は 他 の 層 を 介 し て 、 酸 素 原 子 と 窒 素 原 子 の う ち 少 な く と も い ず れ か 一 方 と 金 属 原 子 と を 含 ん で 構 成 さ れ る 金 属 化 合 物 層 が 設 け ら れ て い る の で 、 ロ ー ル 状 セ ル ロ ー ス エ ス テ ル フ ィ ル ム の 平 面 性 や 面 品 質 が 悪 化 す る の を 防 止 す る こ と が で き る 。 ま た 、 金 属 化 合 物 層 が 設 け ら れ て い る こ と に よ り 、 巻 き 取 ら れ た ロ ー ル 状 セ ル ロ ー ス エ ス テ ル フ ィ ル ム の 保 存 安

定 性 を 著 し く 改 善 す る こ と が で き る 。 ま た 、 塗 布 む ら や ブ ラ ッ シ ン グ と い っ た 塗 布 故 障 を 起 こ り に く く さ せ て 、 フ ィ ル ム へ の 塗 布 性 を 改 善 す る こ と が で き る 。 ま た 、 大 気 圧 プ ラ ズ マ 処 理 に よ っ て 金 属 化 合 物 層 を 設 け る こ と に よ り 、 密 度 の 高 い 緻 密 な 膜 が 形 成 さ れ る の で 、 セ ル ロ ー ス エ ス テ ル フ ィ ル ム に よ る 吸 湿 を 防 止 す る こ と が で き る 。

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

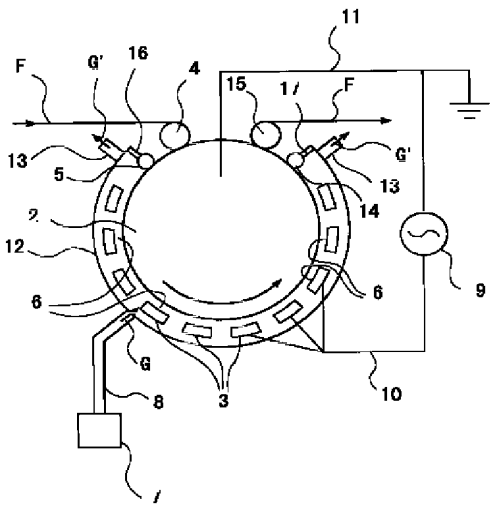
【 図 1 】 本 発 明 の 金 属 化 合 物 層 の 薄 膜 形 成 に 用 い ら れ る プ ラ ズ マ 放 電 処 理 装 置 の 一 例 を 示 す 図 面 である 。

【 符 号 の 説 明 】

- 1 プラズマ放電処理装置
- 2 回転電極
- 3 対向電極
- F 基材フィルム
- G 反応ガス
- 10・11 電圧供給手段

【 図 1 】

1



フ ロ ン ト ペ ー ジ の 続 き

| (5 1) I n t . C l . 7 | | 識 別 記 号 | F I | (参 考) | |
|-------------------------|---------------|---------|---------|---------------|-----------------|
| G 0 2 B | 5 / 3 0 | 5 1 0 | G 0 2 F | 1 / 1 3 3 5 | 5 1 0 4 F 2 0 5 |
| G 0 2 F | 1 / 1 3 3 5 | | | 1 / 1 3 3 6 3 | |
| | 1 / 1 3 3 6 3 | | B 2 9 K | 1 : 0 0 | |
| // B 2 9 K | 1 : 0 0 | | B 2 9 L | 7 : 0 0 | |
| B 2 9 L | 7 : 0 0 | | C 0 8 L | 1 : 1 0 | |
| C 0 8 L | 1 : 1 0 | | G 0 2 B | 1 / 1 0 | Z |

F ターム(参考) 2H049 BA02 BA25 BA27 BB33 BB43
BB51 BC03 BC14 BC22
2H091 FA08 FA11 FA50 FB03 FB08
FC07 GA16 LA30
2K009 BB28 CC01 CC03 CC42 DD04
EE00
4F006 AA02 AB76 BA00 BA02 CA05
DA01 EA03
4F100 AA01B AA01D AA17B AA17D
AA20B AA20D AJ06C AK01A
AK01E AK25 BA03 BA05
BA10A BA10E BA25B BA25C
BA25D EH46C EJ61B EJ61D
EJ612 JB13A JB13E JB14A
JB14E JN06
4F205 AA01 AG01 AG03 AH73 GA07
GB02 GW21 GW34